

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 3175

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Marie-Claire ROBERT née PICARD

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

Réactions lamellaires dans les carbones graphitables

Soutenue le 21 mai 1969 devant la Commission d'examen :

MM. G. Champetier *Président*

R. Hocart
H. Curien
J. Mering
M. Oberlin

Examineurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 3175

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Marie-Claire ROBERT née PICARD

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

Réactions lamellaires dans les carbones graphitables

Soutenue le 21 mai 1969 devant la Commission d'examen :

MM. G. Champetier *Président*

R. Hocart
H. Curien
J. Mering
M. Oberlin

Examineurs



Ce travail a été effectué à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris où Monsieur le Professeur R. Lucas, Membre de l'Institut, a bien voulu accueillir notre laboratoire. Je le prie très respectueusement d'agréer l'expression de notre reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'associer à ces remerciements Monsieur le Professeur G. Champetier, Membre de l'Institut, auquel je suis particulièrement reconnaissante d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Ces recherches ont été faites sous la direction de Monsieur J. Mering, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a suivi de très près ces travaux, en les orientant et en les guidant de ses conseils. Je le remercie très vivement de m'avoir permis de bénéficier de ses vastes connaissances au cours des nombreux entretiens que nous avons eus.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M. Oberlin, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour la patiente sollicitude avec laquelle il m'a initiée à la recherche. Ses idées et ses suggestions se retrouvent tout au long de ce travail, mais je lui suis tout spécialement reconnaissante de n'avoir jamais cessé de me faire partager son enthousiasme.

Que Monsieur le Professeur R. Hocart veuille bien agréer mes remerciements les plus respectueux pour les encouragements et les conseils bienveillants qu'il m'a toujours accordés.

J'ai été très sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur H. Curien, Directeur Scientifique au C.N.R.S., a bien voulu porter à ma thèse et je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

J'adresse à Monsieur le Professeur R. Kern mes plus vifs remerciements pour avoir parrainé et encouragé ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues et amis du laboratoire, et en particulier à Mademoiselle R. Glaeser, Maître de Recherche au C.N.R.S., dont l'aide généreuse m'a tant simplifié la tâche, à Madame M. Valejo-Guibert pour la délicatesse avec laquelle elle a su établir entre tous une entente amicale et profonde, et à Monsieur M. Crespín pour son assistance efficace et ingénieuse.

Cette thèse a pu être préparée grâce à l'hospitalité chaleureuse que nous avons reçue dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J. Wyart, Membre de l'Institut, et dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J. Uebersfeld. Nous garderons le meilleur souvenir de l'accueil que nous ont réservé Monsieur J. Guillaume et Monsieur A. Legrand. Je tiens à remercier ici Monsieur R. Maury pour la spontanéité avec laquelle il s'est offert à m'aider chaque fois que l'occasion s'en est présentée.

Enfin je suis très reconnaissante à Mademoiselle D. Leidervarger, à Mademoiselle D. Beaudet, à Monsieur R. Peilleron et au service de reproduction de l'E.S.P.C.I. pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans la préparation matérielle de ce mémoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0003

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	2
A - La Graphitisation	3
B - Les Complexes lamellaires du graphite	12
1) Généralités	12
2) Nature physico-chimique des complexes lamellaires	13
a) Structure électronique du graphite	13
b) Complexes de type N	15
c) Complexes de type P	16
d) Justification du schéma proposé	17
α) Conductibilité électrique	17
β) Effet Hall	17
γ) Propriétés magnétiques	18
3) Réactivité chimique - Réactifs critiques	18
4) Insertion partielle	20
a) Cas du potassium	20
b) Cas de l'acide sulfurique	22
c) Cas du brome	25
d) Conclusions	26
CHAPITRE I - Les Carbones homogènes	31
A - Graphites borés	34
1) Cas du brome	36
2) Cas du sodium	36
B - Graphites irradiés	39
1) Cas du brome	41
2) Cas du sodium	42
C - Carbones graphitables traités à 1000°C	43
1) Cas du brome	43
2) Cas du sodium	43
D - Conclusion	44

	Page
CHAPITRE II - Les Carbones hétérogènes	46
A - Insertion de sodium	48
1) Dispositif expérimental	48
2) Sorption de sodium en fonction de la température de traitement du carbone	52
3) Examen des complexes aux rayons X	52
4) Interprétation de la formation des complexes au sodium	56
B - Insertion de brome	63
Interprétation	67
1) Position du niveau de Fermi	67
2) Profil des bandes de conduction et de valence	70
a) Cas du sodium	72
b) Cas du brome	72
c) Discussion	72
C - Insertion de l'acide sulfurique	76
1) Description des complexes	77
2) Méthode expérimentale	78
a) Choix de l'oxydant	78
b) Mode opératoire	79
3) Résultats expérimentaux et discussion	85
CHAPITRE III - Rétention	88
A - Brome	90
1) Structure des complexes de rétention	90
2) Mode opératoire	91
3) Résultats et discussion	93
B - Acide sulfurique	97
1) Mode opératoire	97
2) Structure des complexes résiduels	99
3) Résultats et discussion	103
CONCLUSION	107
BIBLIOGRAPHIE	112

INTRODUCTION

Les complexes lamellaires du *graphite* sont nombreux et bien connus. On sait également que ces types de complexes se forment avec les carbones graphitables non-graphités ou partiellement graphités. Mais, dans le cas de ces carbones, les conditions de formation et les propriétés de ces complexes sont encore insuffisamment étudiées. Cela n'a rien d'étonnant, puisqu'il s'agit d'une série de solides à organisation cristalline variable. Notre travail tend à compléter les connaissances dans ce domaine.

Nous avons tenté, dans cette étude, de relier des réactions chimiques simples aux changements structuraux qui interviennent au cours de la graphitisation.

L'exposé de nos résultats est précédé d'une double introduction.

Le paragraphe A expose les données récentes sur les aspects structuraux de la graphitisation.

Le paragraphe B est une description des principaux complexes lamellaires du *graphite*, suivie d'une discussion sur la nature physico-chimique de ces complexes et sur les conditions de leur formation.

Notre travail est une extension, aux *carbones graphitables*, de l'étude des réactions lamellaires du graphite, exposées en B. Les résultats obtenus sont interprétés à l'aide des paramètres structuraux décrits au paragraphe A.

A - LA GRAPHITATION

La structure du graphite a été déterminée indépendamment et presque simultanément par Bernal (1) et Mauguin (2). Elle est représentée sur la fig. (1) et peut être décrite comme un empilement ordonné de couches aromatiques planes.

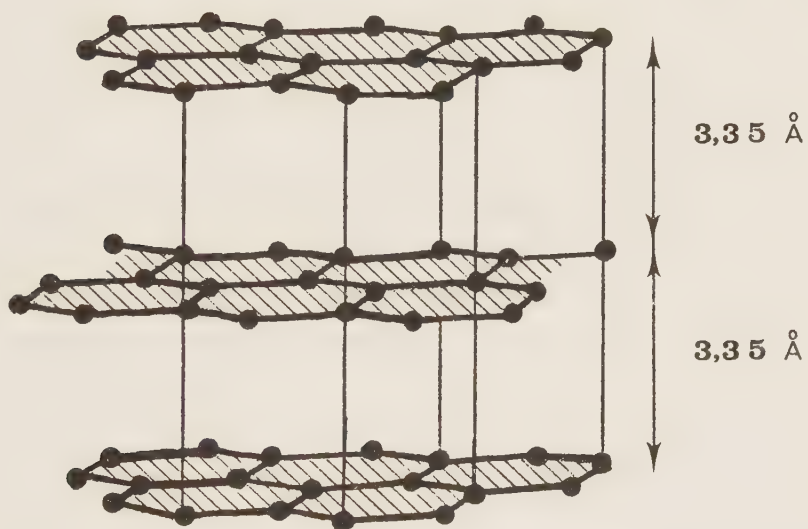


Fig. 1

Les liaisons entre les atomes de carbone d'une même couche sont fortes (plus fortes que dans le diamant) et confèrent au feuillet carboné une très grande cohésion interne. Par contre, la cohésion entre les feuil-

lets est faible car elle est assurée par des liaisons analogues à celles de Van der Waals. La forte anisotropie d'une telle structure se retrouve dans toutes les propriétés physiques et chimiques observées. En dehors du graphite et du diamant, il existe une très grande variété de solides constitués uniquement d'atomes de carbone (on dit plus brièvement carbones). Ces carbones, initialement considérés comme amorphes ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études et il est nécessaire de rappeler ici les principales étapes qui marquent le développement de nos connaissances en ce domaine.



En 1934, Warren (3) met en évidence l'existence dans un carbone noir, de distances entre carbones rigoureusement égales à celles qui séparent deux atomes voisins dans un feuillet du graphite. Ce fait suggère la présence d'éléments de plans graphitiques dans un carbone artificiel.

En 1942, Biscoe et Warren (4) complètent cette première étude; ils constatent que certains carbones artificiels sont constitués d'empilements de feuillets d'apparence graphitique parallèles mais non-ordonnés entre eux.

R. Franklin publie en 1951 (5) un travail effectué au laboratoire de J. Méring, qui consiste en une étude très complète de la *transformation progressive de certains carbones (dits carbones tendres ou graphitables) en graphite sous l'effet d'un traitement thermique*. Ce processus de transformation est appelé *graphitisation*. R. Franklin décrit le carbone de départ (traité à 1000°C) comme un empilement non ordonné de feuillets identiques à ceux qui existent dans le graphite. *Dans un tel empilement les couches sont parallèles mais chacune d'elles est tournée dans son*

plan d'un angle arbitraire par rapport à ses voisines. Les structures de ce type sont appelées *turbostratiques*. Elles se reconnaissent sur les diagrammes de rayons X par la présence d'anneaux (*ool*) et de bandes dissymétriques (*hk*). Sous l'effet d'un traitement thermique, des paires de couches élémentaires voisines s'ordonnent entre elles et l'on peut calculer d'après l'analyse de la modulation des profils de bandes de diffraction (*hk*), la probabilité P_1 pour deux couches voisines d'être ordonnées entre elles. Ce paramètre croît de 0 à 1 lorsque la température de traitement s'élève de 1600 à 3000°C. La croissance continue de P_1 , qui donne au phénomène de graphitisation une apparence progressive est en réalité la conséquence, à l'échelle macroscopique, d'un phénomène discontinu : le réarrangement mutuel de paires de couches de plus en plus nombreuses. Pour chaque paire la transformation est soudaine et les couches ordonnées sont distribuées de façon statistiquement homogène dans toute la masse de carbone. Il faut noter que ce processus est irréversible, ce qui permet une étude à température ambiante des modifications obtenues à haute température. Ceci a été confirmé récemment par Maillard et Maire (6) après une étude directe de la diffraction des rayons X sur des échantillons placés dans une chambre à haute température. Le phénomène de la graphitisation est donc décrit par R. Franklin comme un réarrangement progressif de couches identiques à celles qui existent dans le graphite. Du point de vue cristallographique ce processus est indiscutable, c'est-à-dire qu'il est en parfait accord avec les données des rayons X. Par contre, si l'on considère la variation de certaines propriétés électroniques (effet Hall ou susceptibilité magnétique), on constate vers 2000°C des changements brusques qui n'ont aucune correspondance avec la variation de P_1 et qui ne peuvent pas être reliés à l'apparition de l'organisation tridimensionnelle puisque $P_1 = 0.1$ à 2000°C.

La corrélation entre P_1 et les autres propriétés de la couche n'étant pas satisfaisante, Maire et Méring (7) recherchent une variable dont l'évolution puisse mieux rendre compte des phénomènes observés tout en suivant fidèlement l'organisation progressive de l'édifice cristallin. Une des propriétés les plus frappantes du graphite est son aptitude à donner des *complexes lamellaires ou composés d'insertion**.

Le brome, par exemple, donne un composé lamellaire avec le graphite et s'insère également dans les carbones graphitables dès qu'il existe un début d'organisation tridimensionnelle ($P_1 > 0$). Cependant il n'existe de proportionnalité entre P_1 et le taux de brome sorbé que pour des valeurs de P_1 comprises entre 0,65 et 1. Pour toutes les valeurs de P_1 inférieures à 0,65, les quantités de brome insérées sont plus grandes que celles qui se déduiraient d'une simple proportionnalité.

Enfin la sorption de brome présente un maximum pour $P_1 = 0,1$. Pour expliquer les variations du taux de sorption de brome, il faut abandonner l'hypothèse de l'invariance de la couche graphitique élémentaire. En effet, tout ce qui précède ne peut s'interpréter qu'en admettant une transformation de la structure interne de chaque couche au cours de la graphitisation. C'est cette transformation structurale interne qui permet à la couche de s'ordonner par rapport à sa voisine (si toutefois celle-ci a également subi la même transformation). *L'organisation tridimensionnelle apparaît alors comme une conséquence de la transformation interne des couches individuelles.*

Nous ne considérerons plus désormais une couche carbonée globalement mais nous serons amenés à admettre deux états possibles pour chacune de ces faces :

* Rappelons que ceux-ci sont obtenus lorsqu'un réactif pénètre entre les feuillets du graphite en y formant des couches intercalaires. Il s'agit là d'une réaction topochimique car elle conserve intact chaque feuillet tout en modifiant le paramètre c .

un état α non graphité et un état β graphité. Ceci résulte de l'observation des espacements moyens $\overline{d}_{002}$ entre les couches élémentaires. En effet, dans les carbones turbostratiques, on observe un espacement moyen supérieur à celui qui existe dans le graphite. Cet espacement décroît au cours de la graphitisation, de 3,44 Å pour un carbone non graphité à 3,354 Å dans le graphite. Ceci peut s'interpréter dans le schéma de R. Franklin par le fait que deux couches graphitiques d'épaisseur égale à celle du graphite sont plus écartées lorsqu'elles sont assemblées en position désorientée. Dans l'hypothèse de Maire et Méring (8), on explique ce phénomène par l'existence de couches réellement plus épaisses dans un carbone non graphité. A chaque face de couche dans l'état α adhère une impureté qui crée une surépaisseur d'encombrement de $\frac{3,440 - 3,354}{2}$ Å - L'état β , par contre, est identique à celui dans lequel se trouve chaque face d'une couche graphitique parfaite. Ceci permet de définir un nouveau paramètre g ou *taux de graphitisation* comme le *taux de faces de couches dans l'état β* .

Une couche carbonée peut alors être caractérisée par l'état de ses deux faces opposées ce qui donne trois combinaisons possibles :

couches $\alpha\alpha$:	épaisseur	3,44 Å	fréquence statistique	$(1-g)^2$
couches $\alpha\beta$	"	$\frac{3,44+3,35}{2}$ Å	" "	$2g(1-g)$
couches $\beta\beta$	"	3,354 Å	" "	g^2

$$\overline{d}_{002} = g^2 (3,354) + 2g(1-g) \frac{3,354+3,44}{2} + (1-g)^2 \times 3,44$$

$$= g (3,354) + (1-g) 3,44 \text{ Å}$$

et la mesure de g se déduit de l'espacement moyen $\overline{d}_{002}$ par la relation :

$$g = \frac{3,44 - \overline{d}_{002}}{0,086}$$

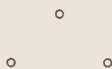
De plus, Maire et Méring (9) ont montré expérimentalement que pour tous les carbones graphitables, on observe entre P_1 et g la relation $P_1 = g^2$. Cette relation indique que la probabilité pour deux couches d'être ordonnées entre elles est égale à la probabilité d'avoir deux faces de couches successives dans l'état β . Ceci s'interprète en supposant que l'arrangement ordonné n'est possible qu'entre les couches dont les deux faces adjacentes sont dans l'état β .

Ainsi la graphitisation se présente comme la conséquence de transformations $\alpha \rightarrow \beta$ de faces de couches de plus en plus nombreuses. Nous verrons par la suite que cette transformation consiste en un "balayage" par tout ou rien des impuretés adhérentes aux faces de couches dans l'état α .

La présence de différents types de couches dans les carbones graphitables a été confirmée par Oberlin en effectuant l'étude de la cinétique d'oxydation de ces carbones en milieu sulfochromique (réactif de Simon) (10). Cette étude montre qu'un carbone partiellement graphité est constitué de *quatre formes structurales de couches* qui se différencient par leur vitesse d'oxydation. Cette méthode permet en outre un dosage direct de chacune de ces formes qui seront appelées par la suite F_1 , F_2 , F'_3 et F''_3 . Deux de ces formes, F'_3 et F''_3 correspondent aux couches initialement décrites comme $\alpha\beta$ et $\beta\beta$. En effet F'_3 et F''_3 sont dosées dans la réaction de Simon dans les proportions déterminées par la mesure de g aux rayons X, pour les couches $\alpha\beta$ et $\beta\beta$. Les deux autres formes de couches F_1 et F_2 représentent la totalité des couches $\alpha\alpha$. Les différences structurales entre les deux formes de feuillets F_1 et F_2 ont été mises en évidence par Bouraoui (11) par une analyse très précise des données de rayons X. En effet ceci permet de déceler avec certitude la présence d'atomes de carbones interstitiels greffés sur les faces des couches $\alpha\alpha$. Dans la forme F_1 , ces atomes

interstitiels sont répartis de façon désordonnée (cas d'un carbone traité à 1000°C). Dans la forme F_2 , ces atomes sont réarrangés sous l'effet du traitement thermique et sont répartis au hasard sur des sites définis (au-dessus des centres des hexagones de la couche).

Les résultats de Bouraoui ont été confirmés par Schiller (12) qui a effectué une étude similaire sur plusieurs séries de carbones graphitables. (*On désigne par série un ensemble d'échantillons provenant du même carbone de départ et traités à différentes températures*). Cette étude a permis de mesurer des taux d'atomes de carbone interstitiels variant de 1 à 10% suivant la série de carbones examinée. De plus, Schiller (12) a pu mettre en évidence de nouveaux aspects structuraux de la graphitisation comme l'élimination des distorsions des couches élémentaires au cours du traitement thermique.



Le processus de la graphitisation peut finalement se résumer en une succession de transformations structurales discrètes des couches carbonées, sous l'effet des températures croissantes.



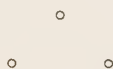
et l'organisation tridimensionnelle se présente comme la conséquence finale de cette suite de transformations.

Nous donnons ci-dessous les caractéristiques principales des quatre formes de feuillets.

Forme F_1 - Elle constitue la totalité des couches dans le carbone de départ (traité à 1000°C). Les deux faces de ces couches sont greffées d'atomes de carbone interstitiels distribués au hasard sur des sites

non-définis. Ceux-ci ne sont pas partagés entre les couches successives mais sont fortement liés à chacune des couches. La présence de ces atomes interstitiels entraîne l'existence de fortes distorsions dont l'amplitude décroît lorsque la température de traitement s'élève. On remarque que cette décroissance s'arrête pour des températures de traitement supérieures à 1600°C. La forme de couche F_1 se caractérise en outre par un faible diamagnétisme et une affinité pour le brome nulle. Les couches de type F_1 peuvent être dosées par la réaction d'oxydation en milieu sulfochromique (10).

Forme F_2 - Dans cette forme les atomes interstitiels se trouvent réarrangés sur des sites définis. Ce réarrangement s'accompagne d'une élimination totale des distorsions (12). La forme F_2 est douée d'une susceptibilité diamagnétique maximale et d'une très grande affinité pour le brome (13). Le taux de couches de type F_2 peut être déterminé par la réaction d'oxydation en milieu liquide.



La somme des taux de F_1 et de F_2 est égale à $(1-g)^2$ (couches dont les faces sont dans l'état $\alpha\alpha$).

Forme F'_3 - Par traitement thermique, les atomes interstitiels présents dans la forme F_2 s'éliminent par faces entières. F'_3 représente les couches ainsi "nettoyées" sur une seule de leurs faces. La dissymétrie existant entre les deux faces fait réapparaître des distorsions dans cette forme de couche (12). Le taux de ces couches F'_3 se déduit de la mesure de g (aux rayons X) et est donné par l'expression $2g(1-g)$ (couches $\alpha\beta$).

Forme F_3'' - Ce sont des couches identiques à celles qui existent dans le graphite. Leur taux dans les carbones partiellement graphités est égal à g^2 . Ces couches parfaites ne présentent pas de distorsions.

B - LES COMPLEXES LAMELLAIRES DU GRAPHITE

1) Généralités

Nous venons de décrire la structure du graphite et des carbones graphitables. Le caractère commun à tous ces carbones est la très grande cohésion interne des feuillets reliés entre eux par des forces très faibles. Cette anisotropie se manifeste le plus clairement par une propriété chimique particulière aux structures feuilletées, qui est la formation de complexes lamellaires. En effet, un grand nombre de corps simples et composés peuvent pénétrer entre les feuillets carbonés en les écartant et en formant des couches intercalaires entre ces feuillets. Il faut noter que les réactifs insérés sont partiellement ionisés (14, 15, 16, 17). Ce fait implique pour la couche carbonée une aptitude à donner ou accepter des électrons et permet de distinguer deux types de complexes lamellaires suivant que les feuillets carbonés sont chargés positivement ou négativement dans le complexe formé. Ainsi, les halogènes tels que le fluor, le chlore et le brome donnent lieu à la formation de complexes que nous appellerons P (positifs) où la couche carbonée a cédé des électrons au réactif inséré. Certains halogénures métalliques (FeCl_3 par exemple) et des acides oxygénés tel que l'acide nitrique donnent des complexes qui se classent dans cette catégorie. De la même façon, on peut obtenir l'insertion de l'acide sulfurique, à condition de prélever au préalable des électrons à la couche carbonée par une oxydation auxiliaire (anodique ou chimique). Par contre, les métaux alcalins (K, Rb, Cs) donnent lieu à la formation de complexes lamellaires de type N (négatifs) où les couches carbonées sont chargées négativement.

On constate, lors de la formation de tous ces complexes, un gonflement macroscopique et très souvent également un changement de couleur. Ainsi le composé sulfurique prend un aspect bleu acier et les composés alcalins ont une teinte cuivrée. Il est curieux de constater l'apparition d'un éclat métallique pour certains de ces complexes. Le gonflement s'explique aisément par le fait que les feuillets doivent s'écarter pour permettre l'insertion des couches de réactif. Ceci est confirmé par la diffraction des rayons X. L'aspect métallique des complexes semble indiquer un changement profond de la structure électronique du graphite et ceci est confirmé par la modification des propriétés électroniques, consécutive à l'insertion. La conductibilité électrique par exemple est en effet dix à vingt fois plus grande dans un complexe que dans le graphite.

2) Nature physico-chimique des complexes lamellaires

a) Structure électronique du graphite

La très grande anisotropie du graphite permet de traiter séparément les électrons σ assurant les liaisons à l'intérieur de la couche et les électrons π , seuls responsables des propriétés lamellaires et électroniques du graphite. Les niveaux d'énergie des électrons π forment dans le graphite une série continue qui constitue une *bande de valence*, pour l'état fondamental et une *bande de conduction* pour les états excités. Ces deux bandes se recouvrent légèrement au voisinage de leur point de contact. Ce cas particulier est caractéristique des semi-métaux. Compte-tenu de la faible cohésion entre les couches, on peut, en première approximation, se contenter d'une description de la structure électronique basée sur le modèle bidimensionnel (20).

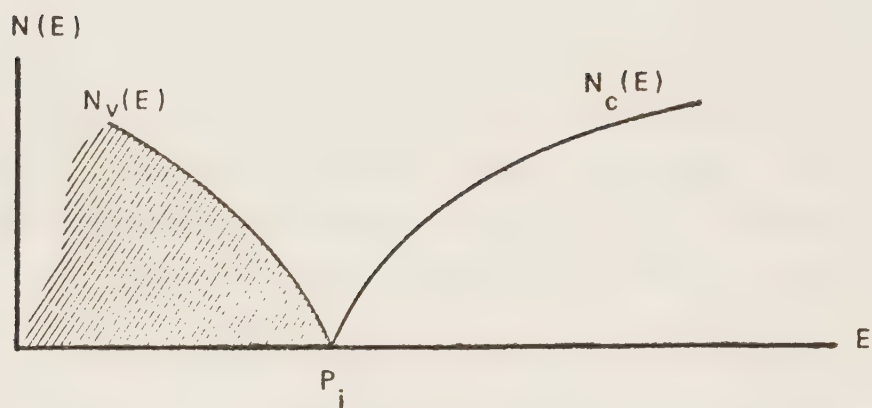


Fig. 2 - Densité d'états des électrons en fonction de l'énergie dans le modèle bidimensionnel du graphite.

La fig. 2 correspondant à ce modèle représente schématiquement la densité d'état $N(E)$ des électrons en fonction de leur énergie. On remarque la structure très particulière de ces bandes. Nous allons désigner par P_i le point de jonction des bandes de valence $N_v(E)$ et de conduction $N_c(E)$. La bande de valence est entièrement remplie et la bande de conduction est vide. Il en résulte que le niveau de Fermi (le plus élevé effectivement occupé) coïncide avec P_i^* . La position du niveau de Fermi peut être repérée par la mesure du travail d'extraction des électrons. En effet ce travail correspond à l'éloignement à l'infini d'électrons prélevés en P_i . On trouve ainsi que pour le graphite $P_i = 4,39$ eV (22).

Le caractère semi-métallique de la couche graphitique lui permet d'être soit accepteur, soit donneur d'électrons, de sorte que le potentiel d'extraction correspond à la fois à son affinité électronique et à son potentiel d'ionisation. Lorsque des électrons sont ajoutés ou retirés à la couche graphitique, il en résulte un peuplement de la bande de conduction ou un dépeuplement de la bande de valence.

b) Complexes de type N

La couche métallique insérée est partiellement ionisée positivement. Cette ionisation résulte de la cession d'électrons du métal alcalin à la couche carbonée.

* Ceci n'est vrai en toute rigueur qu'au zéro absolu.

Si la température s'élève, il y a passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Néanmoins, dans la suite du texte, nous appellerons P_i le niveau de Fermi.

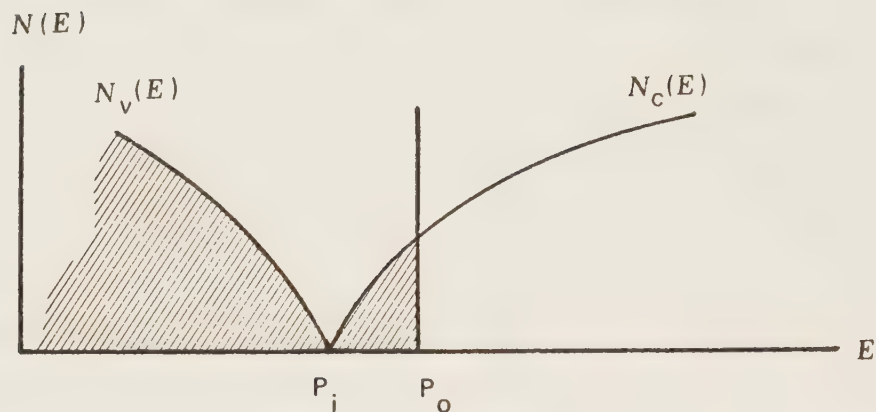


Fig. 3 - Structure électronique pour les complexes de type N.

La fig. 3 représente la structure de bandes des complexes de ce type. La bande de conduction est partiellement remplie d'électrons. P_o repère la position du niveau occupé d'énergie la plus élevée après insertion du métal.

c) Complexes de type P.

Ces complexes ont une couche insérée partiellement ionisée négativement.

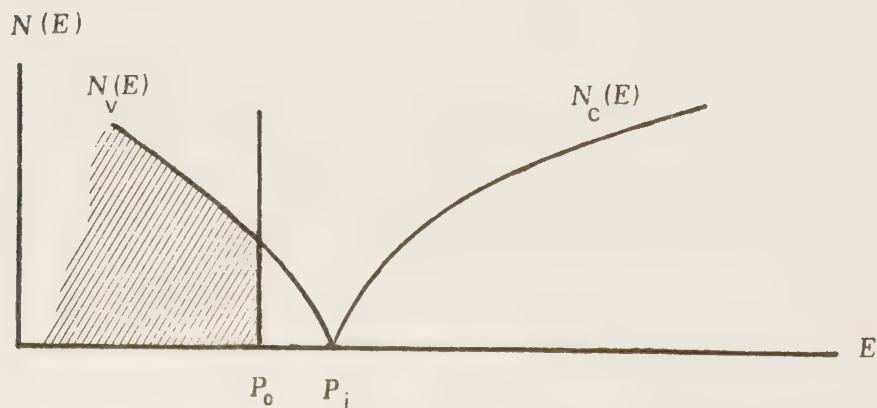


Fig. 4 - Structure électronique pour les complexes de type P.

La fig. 4 représente la modification apportée à la structure de bandes du graphite par le prélèvement d'électrons, à la bande de valence. Ici encore, P_0 représente le dernier niveau occupé.

d) Justification du schéma proposé

La représentation des bandes électroniques dans les complexes lamellaires (fig. 3 et 4) a été proposée par Ubbelohde (15) et se trouve confirmée par un grand nombre de propriétés :

α) Conductibilité électrique. On constate dans tous les complexes lamellaires du graphite une augmentation considérable de la conductibilité électrique (16, 18, 19). Dans le cas des complexes de type N, on explique ce phénomène aisément par la présence d'électrons dans la bande de conduction. Ces électrons peuvent être considérés comme libres et confèrent à l'ensemble un caractère nettement métallique. Dans le cas des complexes de type P, l'augmentation de la conductibilité résulte de l'apparition de nouveaux porteurs de charges. Ces porteurs sont les "trous" créés dans la bande de valence et sont donc de signes positifs. Ce sont des considérations de cet ordre qui ont amené la classification des complexes lamellaires en P et N par analogie avec les semi-conducteurs.

β) Effet Hall - L'effet Hall permet de connaître le signe des porteurs de charge dans un conducteur parcouru par un courant et soumis à un champ magnétique. Les complexes de type P présentent un coefficient de Hall positif (17) ce qui confirme l'existence de porteurs positifs dans ces complexes

γ) Propriétés magnétiques - Le graphite possède une susceptibilité diamagnétique très élevée. Ce diamagnétisme diminue fortement lors de la formation des complexes lamellaires et l'on observe même parfois l'apparition d'un paramagnétisme (21). Dans tous les cas l'effet observé est supérieur à celui que l'on déduirait d'une contribution additive du paramagnétisme du réactif et du diamagnétisme du graphite. De plus, le paramagnétisme observé sur les complexes est pratiquement indépendant de la température. Ceci montre l'apparition d'un paramagnétisme de Paoli que l'on doit attribuer à l'augmentation de la densité d'états $N(E)$ des électrons au niveau de Fermi (ordonnée au point P_0 sur les fig. 3 et 4).

3) Réactivité chimique - Réactifs critiques

Nous avons vu que les corps simples qui donnent lieu à la formation de composés d'insertion sont, soit des halogènes (complexes de type P), soit des alcalins (complexes de type N). Cependant les corps qui appartiennent à l'un de ces deux groupes ne conduisent pas tous à la formation de complexes.

Ces éléments ont été représentés (tableau 1) dans les positions qu'ils occupent dans le tableau de Mendéléiev.

TABLEAU 1

Potentieux d'Ionisation (eV)	Alcalins	Halogènes	Affinités électroniques (eV)
5,39	Li	F	3,58
5,14	Na	Cl	3,75
4,34	K	Br	3,55
4,18	Rb	I	3,29
3,89	Cs		

Parmi les alcalins seuls le potassium, le rubidium et le césium peuvent s'insérer dans le graphite alors que pour les halogènes ce sont le fluor, le chlore et le brome. Cette dualité exclut toute tentative d'interprétation de la formation des complexes lamellaires basée sur des considérations d'encombrement stérique. Par contre, il est logique d'interpréter ces résultats par la forte affinité électronique des halogènes les plus légers, et par le faible potentiel d'ionisation des alcalins les plus lourds. Nous avons porté sur le même tableau ces constantes physiques pour chacun des éléments (22). L'affinité électronique du graphite (4,39 eV) est légèrement supérieure au potentiel d'ionisation du potassium (4,34 eV) qui peut donc s'insérer mais inférieure à celui du sodium qui ne s'insère pas. Par contre, on voit sur ce tableau que la valeur du potentiel d'ionisation du graphite (4,39 eV) ne peut pas être reliée aussi simplement au phénomène d'insertion des halogènes. Il faut remarquer cependant que l'affinité électronique dans le cas des trois premiers halogènes est nettement plus forte que celle de l'iode (3,29 eV) et que l'iode est le seul halogène qui ne s'insère pas. L'affinité électronique est un facteur important dans la formation des composés d'insertion mais il n'est pas le seul : l'attraction électrostatique de la couche carbonée positive vis-à-vis de la couche d'halogène peut compenser le travail positif du transfert d'électrons. (La même remarque s'applique d'ailleurs aux complexes de type N).

Malgré ces restrictions, la réactivité du graphite vis-à-vis des éléments susceptibles de conduire à la formation de complexes d'insertion semble bien liée à la position du niveau de Fermi du graphite. Par conséquent, si l'on étudie la formation de ces mêmes

complexes dans des carbones où le niveau de Fermi est plus bas que dans le graphite, on peut espérer obtenir l'insertion du sodium et une inhibition de l'insertion du brome. Le *sodium et le brome* se trouvent ainsi placés en position critique dans l'ensemble des phénomènes d'insertion. Ils peuvent jouer le rôle de *réactifs critiques* révélateurs d'un abaissement éventuel du niveau de Fermi.

4) Insertion partielle

Nous avons décrit jusqu'à présent un complexe d'insertion du graphite comme un empilement de couches graphitiques et de couches de réactifs, sans préciser les positions relatives de ces diverses couches ni leur composition. L'analyse chimique et l'étude cristallographique établissent en premier lieu que la quantité de réactif inséré ne peut pas dépasser une valeur limite.

a) Cas du potassium

Prenons comme premier exemple le cas du complexe obtenu avec une quantité maximale de potassium. Ce complexe (23) se caractérise par une succession alternée de couches de carbone et de couches de métal. Les rayons X permettent de mesurer la distance entre feuillets graphitiques encadrant une couche insérée et de décrire l'organisation des atomes qui forment la couche intercalaire. Les atomes de potassium s'organisent suivant un réseau bidimensionnel hexagonal ayant une maille multiple de celle du graphite. Ce réseau se projette sur le plan carboné sur des sites bien définis ce qui donne un réseau de surstructure (fig.5a). Cet arrangement correspond à une proportion de 8 atomes de carbone dans la couche graphitique pour 1 atome de potassium dans la couche insérée. Ce rapport $\frac{1}{8}$ caractérise la densité atomique δ de la couche insérée.

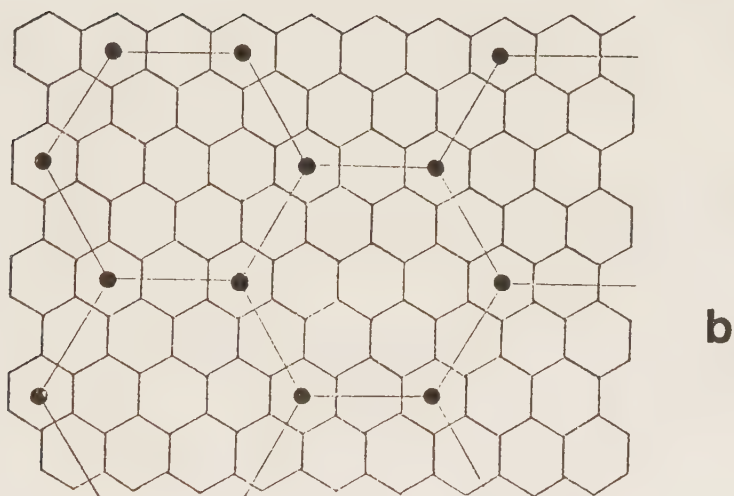
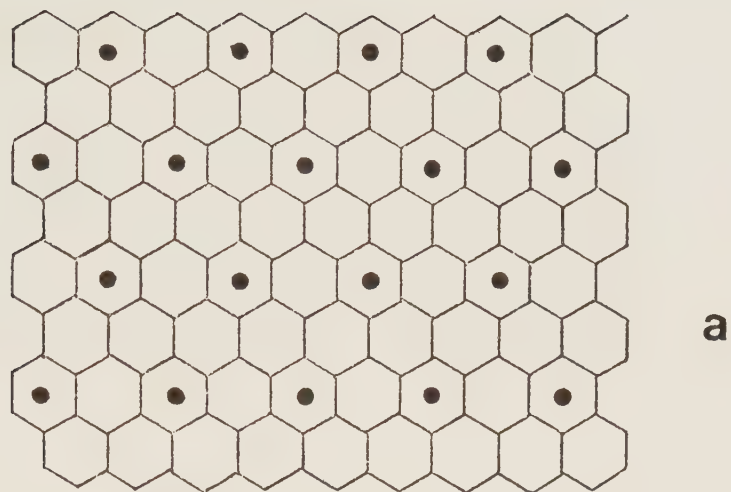


Fig. 5 - Position des atomes de potassium
par rapport au plan graphitique
a) cas du complexe où $\delta = 1/8$
b) cas des complexes où $\delta = 1/12$.

La réaction d'insertion de potassium dans le graphite est *réversible*. On peut donc désorber lentement le métal inséré dans le complexe le plus riche (de formule brute C_8K), et obtenir toute une série de complexes de teneur en potassium de plus en plus faible (24). Les rayons X et l'analyse chimique montrent que la première transformation correspond à un changement de phase : la densité atomique δ des couches insérées passe de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{12}$ et ces couches sont régulièrement séparées par deux couches graphitiques.

Les états de plus en plus pauvres en métal qui sont obtenus par une désorption plus poussée montrent tous la même disposition des atomes métalliques dans les couches insérées ($\delta = \frac{1}{12}$) (fig.5b) mais les couches métalliques sont séparées par un nombre n de couches graphitiques de plus en plus grand. On passe successivement par des phases caractérisées par $n = 3, 4, 5$, etc. Ce nombre n est appelé le stade du complexe formé (par exemple stade 3 pour $n = 3$).

Cet exemple montre que l'appauvrissement en métal inséré se fait par une redistribution de couches identiques ($\delta = \text{constant}$) intercalées dans les empilements du graphite. La dilution du réactif s'effectue donc par une succession d'états de plus en plus pauvres en nombre de couches.

b) Cas de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique ne s'insère pas spontanément dans le graphite. Pour qu'il y ait insertion d'acide sulfurique il faut prélever des électrons au graphite au moyen d'un oxydant (CrO_3 par exemple)

ou par oxydation anodique. Le complexe le plus riche est obtenu par la réduction de 3,5 milliéquivalents d'oxydant par gramme de graphite (14,25) le complexe est caractérisé par des couches insérées de densité moléculaire $\delta = \frac{1}{8}$. Ces couches sont séparées par une couche graphitique ($n = 1$). Si l'on met en présence du graphite des quantités insuffisantes d'oxydant on obtient des composés plus pauvres en acide sulfurique qui sont caractérisés par une répartition régulière de couches insérées.

Tableau 2

Oxydant utilisé en me/g	n.
3,10	1
2,10	1+2
1,54	2
1,23	3+2
1,02	3
0,87	3+4
0,79	4+3
0,73	4

Le tableau 2 (26) indique le stade du complexe obtenu pour des quantités variables d'oxydant.

Il faut remarquer que lorsque la quantité d'oxydant utilisé conduit à une valeur non entière de n , on observe aux rayons X la présence d'un mélange de deux stades successifs*.

* On peut encore obtenir la formation de stades successifs en mettant en présence du complexe le plus riche ($n=1$) des quantités croissantes de graphite (26).

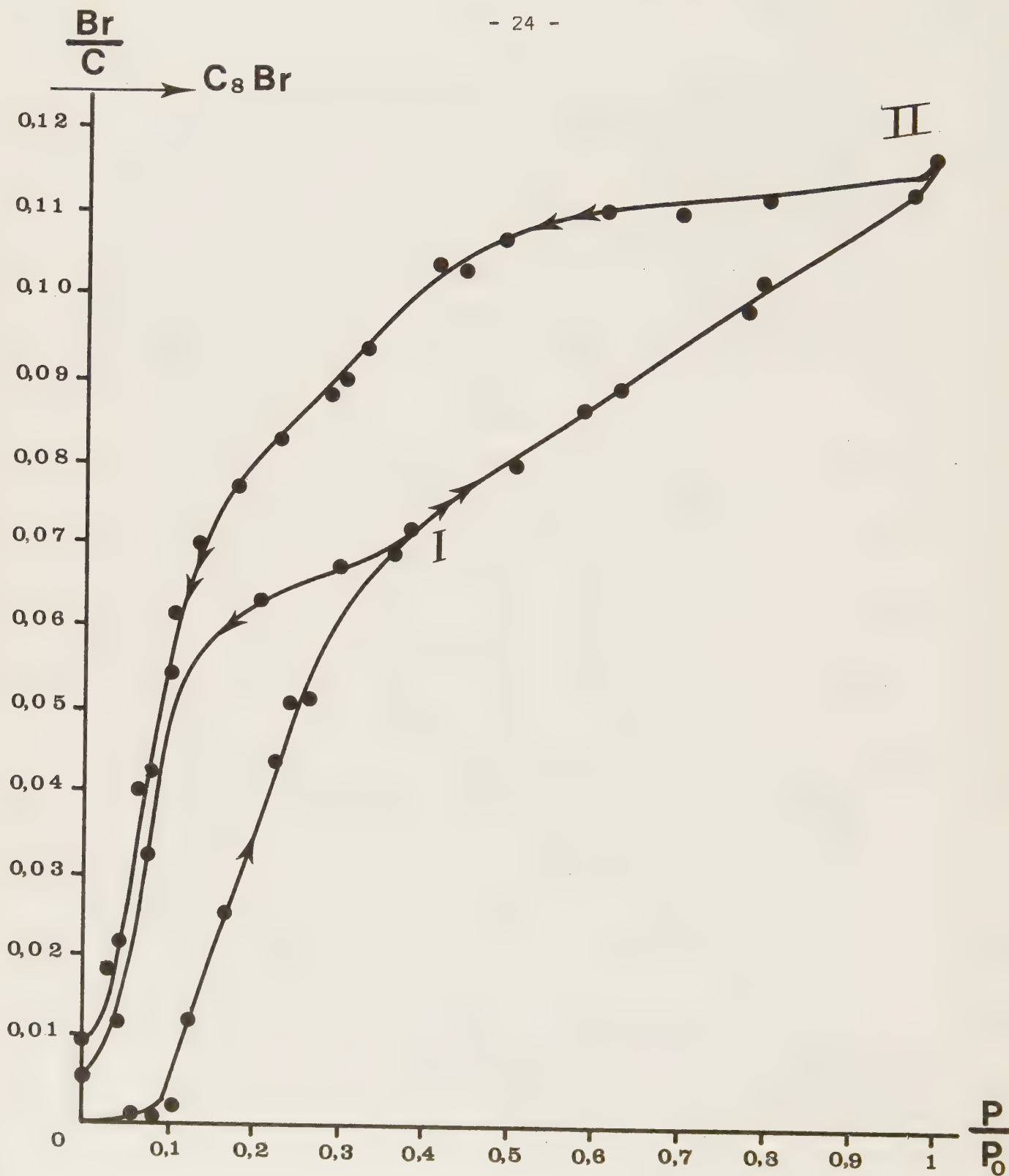


Fig. 6 - Isotherme de sorption du brome à 30°C sur le graphite (d'après J. Maire).

Ceci met en évidence de façon frappante la redistribution par couches entières du réactif dans les empilements de graphite.

c) Cas du brome

L'isotherme de sorption du brome dans le graphite est représenté sur la fig. 6 (7, 13). L'insertion de quantités croissantes de brome, que l'on peut suivre sur cette isotherme, s'effectue encore dans ce cas par couches entières, mais il n'est pas possible de savoir si les couches de brome sont équidistantes dans les complexes formés. En effet, l'épaisseur d'une couche de brome est sensiblement égale à celle d'une couche de carbone et les réflexions d'ordre $(n+1)$, $2(n+1)$, etc. du complexe se retrouvent au même endroit que les réflexions $(00l)$ du graphite. De plus, les densités électroniques moyennes de ces couches étant peu différentes ($C = 6 \times 7$ et $Br = 35$), les intensités diffractées par les plans de brome et de carbone sont voisines. Par contre les diagrammes de rayons X montrent des bandes de diffraction, dans la région centrale, dues à la contribution des atomes de brome seuls : le brome est organisé en couches formant un réseau de surstructure. Lorsque l'on suit aux rayons X l'insertion du brome, on constate que tout au long de l'isotherme, l'intensité des bandes croît. On n'observe pas de modulation de ces bandes, ce qui indique qu'il n'y a pas d'organisation tridimensionnelle. Ceci semble indiquer une répartition irrégulière des couches de brome. Au point I (fig. 6), les bandes se résolvent brusquement en raies. Le complexe I est organisé suivant les trois dimensions.

Dans ce cas encore, bien qu'il semble que les "stades" n'existent pas, l'insertion se fait par couches entières.

d) Conclusions

Nous avons montré, dans les trois cas précédemment cités, que l'insertion et la désorption ont lieu par formation ou déplacement de couches entières. Il faut souligner que ce processus caractérise la formation de tous les complexes lamellaires. Le réactif sorbé n'est jamais dilué suivant les trois dimensions du volume cristallin. Autrement dit, un état dilué en réactif inséré est un état dilué en couches insérées. On peut donc définir un complexe lamellaire par *la fréquence des couches insérées*. Cette fréquence φ s'exprime par le rapport du nombre de couches insérées au nombre de couches carbonées. Pour le

"stade" n
$$\varphi = \frac{1}{n}$$

En général, les couches insérées sont équidistantes et n est un nombre entier. On doit noter que dans certains cas (désorption du potassium par exemple), les transformations correspondent à un passage de n par valeurs entières successives, ce qui implique à la fois la désorption de couches insérées et leur réarrangement par occupation d'intervalles préalablement vacants. Le passage ainsi caractérisé ne se produit donc que dans les états proches de l'équilibre (absence d'hystérèse). Lorsqu'on est loin de l'état d'équilibre, c'est-à-dire lorsque l'hystérèse est très forte (voir fig. 6, cas du brome) on ne peut observer que des successions de valeurs de n multiples de celles qui les précèdent (27).

D'une façon générale, lorsque les couches expulsées ne peuvent pas se réinsérer dans un autre intervalle (absence d'équilibre) les états intermédiaires se caractérisent par une répartition désordonnée des couches insérées. La répartition de ces couches

est régulière ou non suivant que la réaction d'insertion est ou non réversible.

L'insertion par couches entières entre un nombre constant de couches de carbone ne peut en aucun cas résulter d'actions électrostatiques à grande distance. En effet, le graphite est trop conducteur pour permettre l'établissement d'une répulsion à grande distance.

Notre travail (que nous exposons plus loin, p.56), a permis d'envisager une explication plus logique de ce phénomène par la mise en commun d'électrons appartenant aux n couches de carbone séparant deux couches de réactif inséré*.

D'une façon générale, toute variation du potentiel chimique défavorable à l'échange d'électrons entre le graphite et le réactif, augmente le nombre n de couches carbonées nécessaires à la réalisation de l'échange électronique avec une couche insérée donnée.

Remarque

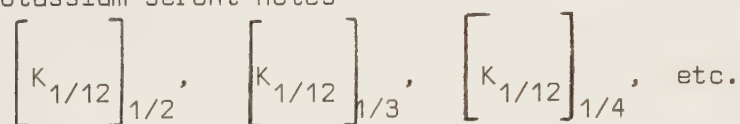
Il résulte de ce qui précède qu'il est utile de préciser pour chaque composé lamellaire, non seulement la fréquence φ des couches insérées, mais aussi leur densité δ . On caractérisera donc un complexe par la notation :

$$\left[A_{\delta} \right]_{\varphi}$$

où A représente l'espèce chimique insérée, δ la densité atomique

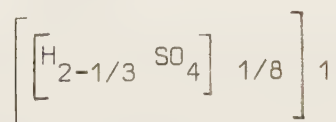
* Cette hypothèse est d'ailleurs conforme aux données du tableau 2 p.23). On s'aperçoit, en effet, que le produit du nombre de milliéquivalent d'oxydant par n est sensiblement constant.

ou moléculaire d'une couche insérée et φ la fréquence des couches insérées. Lorsque l'insertion n'est pas régulière, φ représente une fréquence moyenne. Ainsi, le complexe noté précédemment par sa formule chimique globale C_8K sera représenté par $[K_{1/8}]_1$ et les complexes successifs de désorption de potassium seront notés



Le complexe $C_{14}Br$ devient $\left[Br_{1/7} \right]_{1/2}$

La formule du complexe le plus riche en acide sulfurique



est un peu plus compliquée car elle doit rendre compte du déficit d'un proton pour trois molécules, en moyenne, dans la couche insérée. Ce mode de notation nous paraît plus rationnel que les formules stoechiométriques utilisées généralement qui risquent de créer, à tort, l'idée d'une dilution homogène du réactif suivant les trois dimensions du solide.

Nous venons de montrer que la formation et les propriétés des complexes d'insertion du graphite peuvent être reliées à la structure électronique de celui-ci, et en particulier à la position du niveau de Fermi et à la forme des bandes de conduction et de valence. Nous avons aussi rappelé que le graphite est constitué d'empilements de feuillets F_3'' qui peuvent être obtenus comme terme ultime d'une succession de transformations structurales ($F_1 \rightarrow F_2 \rightarrow F_3' \rightarrow F_3''$) subies par chaque couche d'un carbone graphitable au cours de la graphitisation. Nous savons que ces transformations s'accompagnent d'une modification profonde de la réactivité lamellaire de ces différents carbones vis-à-vis du brome et nous avons montré que le brome et le sodium pouvaient être des réactifs critiques. Ceci nous a conduit à examiner la réactivité des différents carbones vis-à-vis du sodium car le potentiel d'ionisation de ce métal, trop élevé pour permettre son insertion dans le graphite, pourrait rendre la réaction possible lorsque le niveau de Fermi est suffisamment abaissé. En outre, l'étude comparative des réactions lamellaires du brome et du sodium peut apporter des informations utiles sur la structure électronique des différents types de feuillets composant les carbones graphitables.

Le chapitre I décrit les réactions observées sur des carbones où le niveau de Fermi est abaissé par la présence d'un seul type de défauts.

Le chapitre II est consacré à l'étude du comportement des carbones graphitables vis-à-vis du sodium et du brome. Le nombre

d'électrons échangés entre le carbone et le réactif ne peut pas être mesuré dans ces réactions. Nous avons donc été conduits à compléter ces résultats par l'étude de l'insertion sulfurique où le nombre d'électrons prélevés au carbone est directement mesurable.

Dans le chapitre III, nous exposerons le phénomène important de la rétention des réactifs accepteurs. Ceci nous apportera quelques compléments concernant le mécanisme d'échange électronique dans les réactions lamellaires.

CHAPITRE I

LES CARBONES HOMOGÈNES

Les *carbones homogènes* sont formés de feuillets identiques (ou statistiquement identiques) par opposition aux *carbones hétérogènes* dont nous parlerons au chapitre II, qui sont formés d'empilements de feuillets d'espèces différentes.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux différents carbones homogènes connus car ils permettent une interprétation directe des phénomènes. Nous tenterons plus loin d'interpréter les réactions obtenues sur les carbones hétérogènes.

Les carbones homogènes étudiés sont de quatre espèces.

- 1) Le graphite naturel ou les carbones entièrement graphités ($g=1$) sont constitués d'un empilement de feuillets identiques que nous avons appelés F_3'' (voir introduction p.11). Ces feuillets ont une structure analogue à celle qu'aurait une macromolécule aromatique géante et les propriétés électroniques de cette forme homogène sont assez bien connues.
- 2) Le carbone graphitable, non graphité, préparé entre 1000 et 1200°C est un carbone sans organisation tridimensionnelle ($g=0$), constitué d'un empilement de feuillets F_1 (voir p.9), comportant des défauts répartis de façon statistiquement homogène dans les couches. Rappelons qu'il s'agit d'atomes de carbone interstitiels greffés sur chaque face de la couche. Ces défauts, distribués au hasard, confèrent à la couche des propriétés électroniques différentes de celle du graphite (couches F_3'').

- 3) Le graphite peut être "dopé" par une impureté de substitution remplaçant une fraction des atomes de carbone par des atomes étrangers. Le bore est le seul élément que l'on sait actuellement substituer avec certitude dans le réseau. Cette substitution s'effectue, soit en faisant diffuser à haute température des atomes de bore dans le graphite, soit en préparant du graphite artificiel à partir d'un carbonisat de substances organiques borées. Ces méthodes présentent toutes deux des inconvénients. La première, qui consiste à chauffer du graphite en présence d'oxyde de bore conduit à la formation d'une quantité importante de carbure de bore qui fausse par la suite tous les dosages de l'élément. La seconde méthode conduit à des produits homogènes, mais si l'on tente une graphitisation totale, une partie du bore peut être éliminée sous l'effet du traitement thermique.

Dans le présent travail, nous avons utilisé des échantillons de *pyrocarbone boré*^{*}. Ces échantillons ont été obtenus par dépôt de carbone provenant du craquage au contact d'une paroi chauffée à 2000°C, d'un mélange de méthane et de vapeurs organoborées. Cette préparation a l'avantage de conduire à la formation de produits très homogènes mais peu graphités. Dans le choix des échantillons étudiés nous avons préféré sacrifier la perfection cristalline à l'homogénéité chimique du solide. Nous verrons par la suite que l'allure des phénomènes observés est en accord avec les hypothèses choisies, à condition de prendre comme référence un carbone préparé dans les mêmes conditions mais ne contenant pas de bore.

* Pyrocarbones Carbone Lorraine préparés par M. Tombrel que nous remercions ici.

- 4) Le dernier carbone homogène est le graphite irradié par des radiations de haute énergie (neutrons rapides, électrons de plus de 1 Mev, rayons γ). Dans le présent travail, nous avons étudié des graphites irradiés par des neutrons. On sait qu'une telle irradiation entraîne l'expulsion d'atomes de carbone hors de la couche, créant ainsi des trous dans la structure et des carbones interstitiels entre les couches. Si les radiations sont suffisamment pénétrantes, on peut admettre l'homogénéité statistique de la répartition des défauts dus à l'irradiation.

Nous avons d'abord étudié les carbones homogènes car, dans ce cas, on peut interpréter directement les résultats expérimentaux et nous nous sommes attachés aux propriétés directement liées à la structure électronique propre du feuillet. Le cas du graphite, carbone homogène ne comportant pas de défauts, a été exposé dans l'introduction (voir p. 19). Nous commencerons l'exposé des propriétés des carbones homogènes par le graphite boré car il s'agit dans ce cas de l'introduction volontaire d'un type de défaut connu.

A - Graphites borés

La présence de bore ($Z = 5$) comme substituant du carbone ($Z = 6$) produit un déficit d'électrons qui se traduit par la création de trous dans la bande de valence. Il en résulte un abaissement du niveau de Fermi que l'on peut déterminer directement en mesurant le potentiel d'extraction des électrons du solide par effet photoélectrique (28). On constate ainsi un abaissement de 0,2 eV pour un taux de substitution de 0,7% atomique de bore. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la conductibilité électrique (29, 30) due à la création de trous dans la bande de valence.

D'autre part, la présence de ces porteurs positifs provoque une inversion de signe du coefficient de Hall qui devient positif (31). Nous disposons ainsi d'une interprétation satisfaisante de la variation des propriétés électroniques liées au déficit d'électrons créé par la présence de bore substitué. Cela nous a conduit à commencer l'étude des propriétés lamellaires des carbones comportant des défauts accepteurs, par ces échantillons.

Nous avons montré dans l'introduction (voir p. 19) que le graphite ne forme pas de composés lamellaires avec les métaux alcalins plus légers que le potassium ni avec les halogènes plus lourds que le brome. Ceci s'explique par une affinité électronique des accepteurs (iode) ou un potentiel d'ionisation des donneurs (sodium) trop éloigné du potentiel d'extraction des électrons du graphite. Il semble donc que les réactifs critiques, dans les réactions d'insertion des halogènes et des alcalins soient le brome et le sodium.

1) Cas du brome

Une étude de sorption du brome sur des pyrocarbones borés (32) montre que la quantité de brome sorbé décroît lorsque le taux de bore substitué augmente (fig. 7) et que l'insertion est totalement inhibée lorsque le carbone contient plus de 1% atomique de bore.

2) Cas du sodium

Nous avons entrepris une étude semblable avec le sodium dans le but de confirmer que ce sont bien les défauts accepteurs qui sont responsables de l'inhibition de l'insertion du brome. En effet, on pourrait penser que la présence de bore dans le

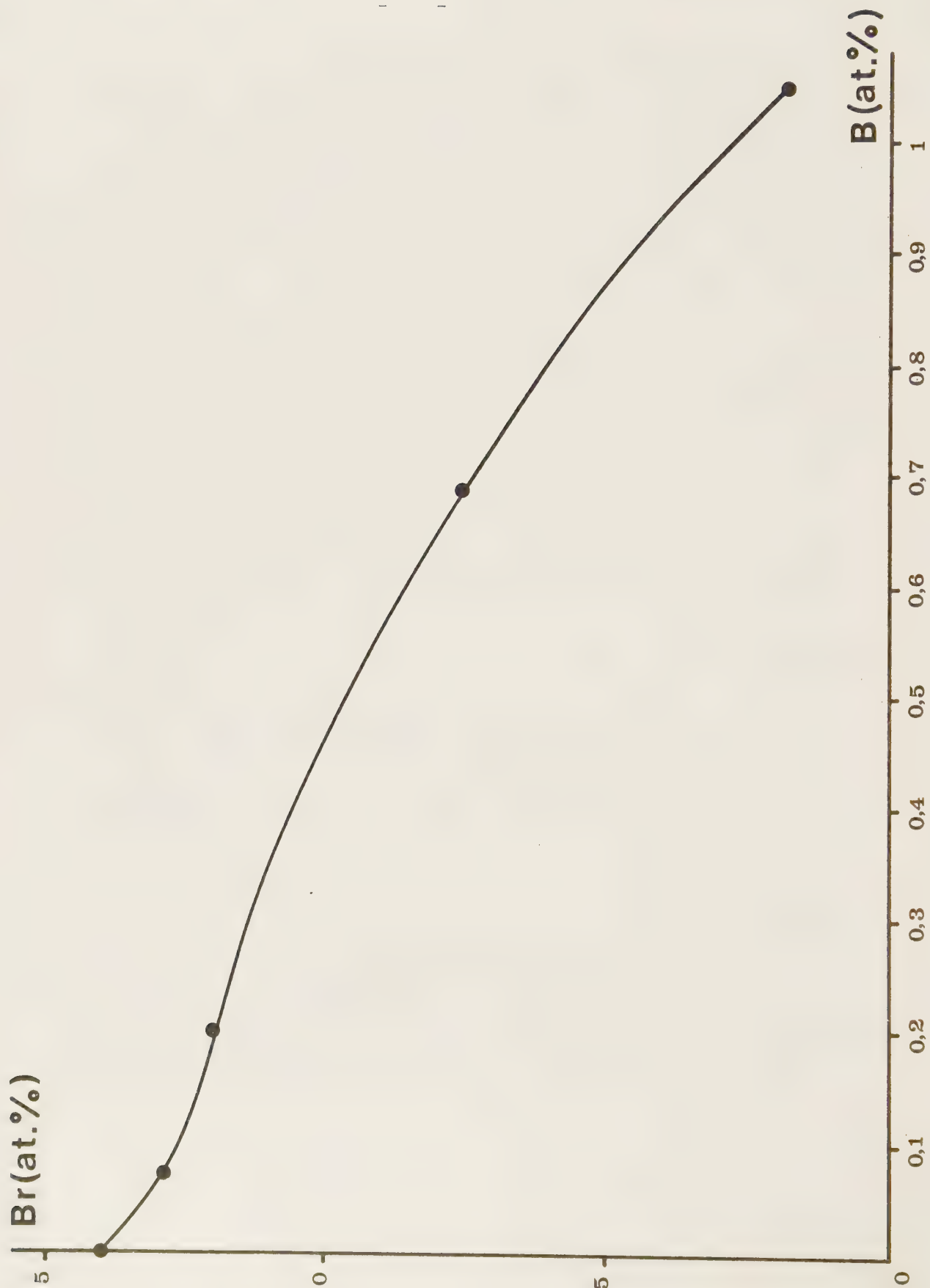


Fig. 7 - Taux de brome inséré en fonction du taux de bore substitué. (D'après les résultats de Grémion et al.)

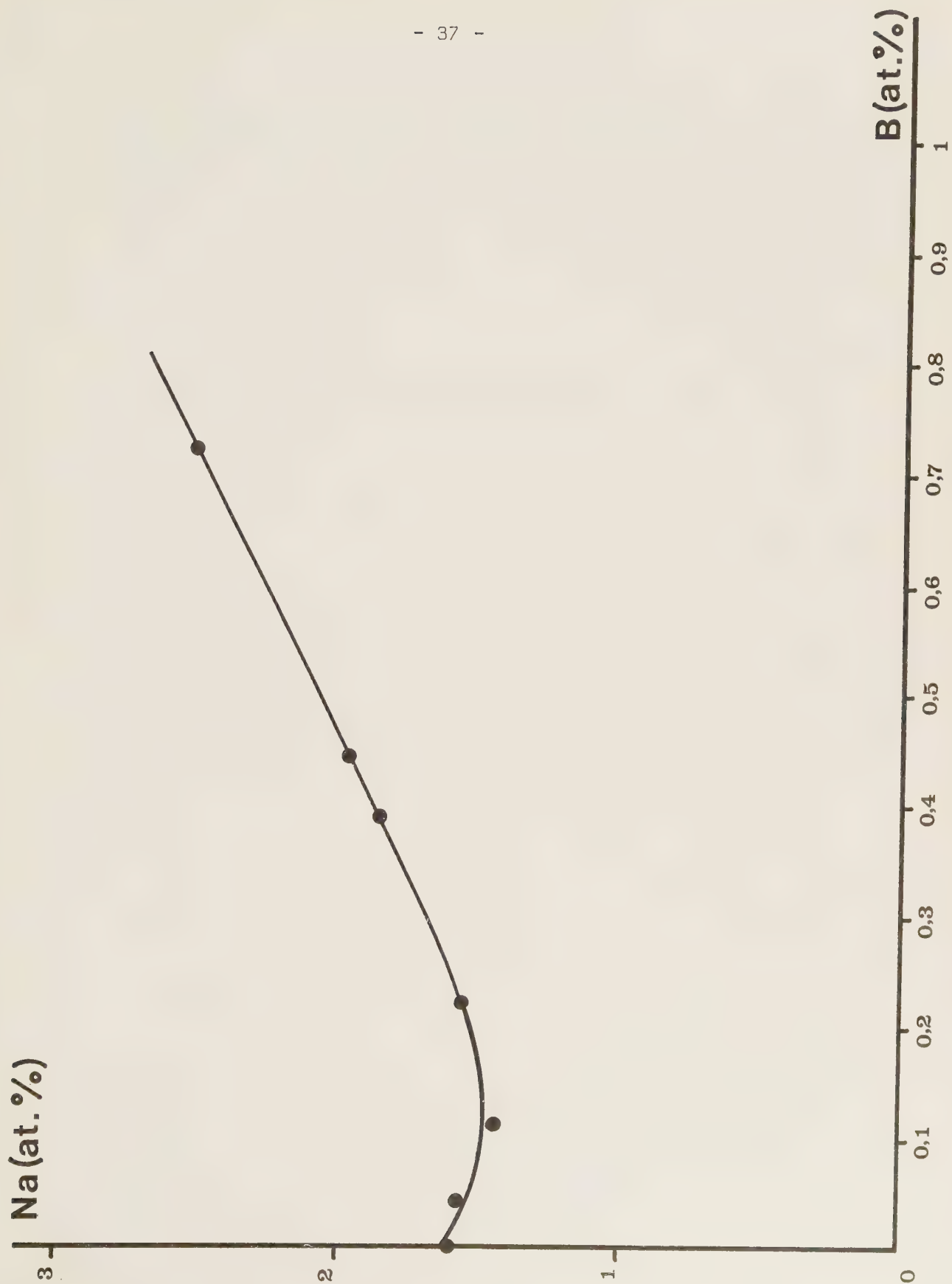


Fig. 8 - Taux de sodium inséré en fonction du taux de bore substitué.

réseau entraînant l'existence de contraintes et de dislocations peut s'opposer à l'insertion du brome entre les feuillets. Par contre si, au lieu d'inhiber une réaction, on peut obtenir un composé avec un élément comme le sodium qui ne s'insère pas dans le graphite, on peut affirmer que l'inhibition de l'insertion du brome résulte bien d'une modification du potentiel d'ionisation du carbone considéré.

Une série d'échantillons de carbones borés a été traitée dans la vapeur de sodium à 380°C^* . Sur chacun des échantillons nous avons contrôlé l'insertion du métal par diffraction des rayons X et nous avons dosé la quantité de sodium inséré. Nous connaissions par ailleurs le taux de bore substitué dans les différents carbones.

La figure 8 montre la variation du taux de sodium inséré en fonction du taux de bore substitué. On voit qu'il existe une croissance régulière du taux de sodium inséré en fonction du taux de bore pour les valeurs supérieures à 0,1% de bore. Ce résultat comparé à ceux décrits plus haut pour le brome, montre que les deux phénomènes sont complémentaires. Il faut remarquer que la variation du taux de sodium portée sur la figure 8 présente d'abord un minimum. Celui-ci est dû à une augmentation du taux de graphitisation du carbone de départ provoqué par la présence du bore qui agit alors comme catalyseur (29); or nous verrons au chapitre II, p. 60 que l'augmentation du taux de graphitisation influe défavorablement sur l'insertion du sodium. La décroissance de la courbe traduit le fait que dans le domaine compris entre

* Nous décrirons dans la chapitre II (voir p. 48) le dispositif et les conditions expérimentales.

0 et 0,1 % de bore l'effet inhibiteur de la graphitisation l'emporte sur l'effet favorable dû à l'introduction du bore.

°
° °

Le sodium et le brome apparaissent donc comme des indicateurs critiques complémentaires du déplacement du niveau de Fermi d'un carbone comportant des défauts accepteurs.

B - Graphites irradiés

L'irradiation provoque l'expulsion d'atomes de carbone hors de la couche, et crée un déficit électronique. Ce fait est confirmé par l'étude du coefficient de Hall qui change de signe pour de très faibles doses d'irradiation et devient positif (33). Ceci suggère l'existence de défauts accepteurs dans de tels graphites. Il nous a donc paru utile d'étudier le comportement de différents graphites irradiés vis-à-vis des réactifs critiques qui sont sensibles au déplacement du niveau de Fermi : le brome et le sodium.

Il importe de faire d'abord quelques remarques sur la nature des échantillons étudiés* qui sont présentés sur le tableau 3. Plusieurs facteurs influent sur la création des défauts par irradiation. Ce sont principalement l'origine des graphites, les doses reçues (en neutrons par cm^2 , col 2) et les températures d'irradiation (col 3). On sait en effet que les irradiations à haute température causent moins de dommages, en raison d'un processus de guérison thermique simultané qui neutralise partiellement l'effet de l'irradiation.

* Nous remercions M. RAPPENEAU et le Commissariat à l'Energie Atomique qui nous ont procuré ces échantillons.

TABLEAU 3

1	2	3	4
Echantillon	Doses en n/cm^2	Température d'irradiation (en °C)	Dommages
T 18/58	0	-	nuls
T 3/43	0	-	nuls
T 27/67	0	-	nuls
T 17/57	0	-	nuls
3459	{ de $5 \cdot 10^{15}$ à $1,2 \cdot 10^{18}$	30°	faibles
I ₃	$1,96 \cdot 10^{20}$	134°	moyens
I ₁₈	$1,86 \cdot 10^{20}$	134°	moyens
I ₂₇	$1,20 \cdot 10^{20}$	133°	moyens
I ₄₃	$2,25 \cdot 10^{20}$	99°	forts
I ₅₇	$2,22 \cdot 10^{20}$	99°	forts
I ₅₈	$2,20 \cdot 10^{20}$	99°	forts
I ₆₇	$1,60 \cdot 10^{20}$	89°	forts

Toutefois l'indication des doses et des températures d'irradiation dont les mesures sont difficiles, ne suffit pas pour rendre compte des dommages réellement subis par l'échantillon. Nous avons donc porté sur le tableau 4 des indications supplémentaires, relatives aux observations (34) effectuées sur ces échantillons car ces paramètres rendent mieux compte de l'effet de l'irradiation. $\frac{\Delta C}{C}$ (col. 3) est la variation du paramètre cristallin C mesuré par diffraction des rayons X sur les échantillons.

Les dommages dus à l'irradiation produisent en effet une augmentation de l'épaisseur moyenne des couches carbonées. Dans l'intervalle

de doses qui sont utilisées ici, on peut considérer que l'écartement des feuillets est approximativement proportionnel aux dommages subis. k (col. 4) est la constante de vitesse de la réaction d'oxydation en milieu sulfochromique (réactif de Simon). Cette constante est le paramètre le plus sensible aux dommages dus à l'irradiation : l'apparition des dommages produit une décroissance de k .

1) Cas du brome

Nous avons soumis à l'action de la vapeur saturante de brome une série d'échantillons ayant subi des doses de neutrons comprises entre 10^{15} et 10^{20} neutrons par cm^2 . Ces échantillons ont été examinés ensuite par diffraction des rayons X et le contrôle de l'insertion du brome a été suivi par gravimétrie.

TABLEAU 4

1	2	3	4	5	6
Echantillons	Dommages	$\frac{\Delta C}{C} \times 10^{-2}$	k 10^{-4} mn^{-1}	insertion de brome	insertion de sodium
3 459	faibles	0	100	oui	non
T 18/58	nuls	0	600	oui	non
I 18	moyens	0,83	7	non	oui
I 58	forts	1,34	5	non	oui
T 3/43	nuls	0	700	oui	non
I 3	moyens	0,80	9	oui	faible
I 43	forts	1,55	7	non	oui
T 27/67	nuls	0	800	oui	non
I 27	moyens	0,74	5	non	faible
I 67	fort	1,22	4	non	oui
T 17/57	nuls	0	700	oui	non
I 57	forts	1,34	5	non	oui

L'insertion se produit pour tous les échantillons témoins examinés (dommages nuls) et pour les échantillons faiblement endommagés.

L'inhibition de l'insertion se produit pour des doses de l'ordre de 10^{20} n/cm² (dommages moyens). Nous avons groupé les résultats concernant ces graphites dans le tableau 4, col. 5.

2) Cas du sodium

Nous avons ensuite étudié l'action de la vapeur de sodium sur les échantillons précédents. Ces échantillons ont été placés dans la vapeur de sodium à 380°C (voir p.48) et examinés ensuite par diffraction des rayons X. Les résultats concernant ces mesures sont groupés dans le tableau 4 (col. 6). En comparant les colonnes 5 (insertion du brome) et 6 du tableau on constate une complémentarité frappante des deux phénomènes d'insertion, analogue à celle observée sur les carbones borés.

Remarque. Nous n'avons pas tenté un dosage chimique du sodium inséré car on sait que la température élevée du milieu réactionnel de formation du composé provoque une guérison partielle des défauts créés par irradiation. Par conséquent dans le cas du sodium on doit se limiter à une étude qualitative de l'insertion.

L'inversion du signe du coefficient de Hall, la non insertion du brome et l'insertion du sodium sont trois phénomènes concordants qui permettent d'affirmer l'existence de défauts accepteurs dans les graphites irradiés. La présence de ces défauts favorise l'insertion des atomes donneurs (Na) et s'oppose à l'insertion des atomes accepteurs (Br).

C - Carbone graphitable traité à 1000°C

Nous avons vu que ce carbone peut être considéré comme une forme homogène constituée d'un empilement de feuillets F_1 (voir p. 9)

La mesure du potentiel d'extraction des électrons de ce carbone (28) donne une valeur de 4,70 eV. Ceci correspond à un abaissement du niveau de Fermi de 0,3 eV par rapport à celui du graphite. Comme pour les carbones homogènes précédents, cet abaissement du niveau de Fermi peut être mis en évidence par l'action des réactifs critiques.

1) Cas du brome

Les expériences de Maire (7) montrent qu'il est impossible d'obtenir l'insertion du brome sur des carbones de ce type.

2) Cas du sodium

Nous avons soumis un tel carbone à l'action de la vapeur de sodium (voir p. 48) et obtenu un composé d'insertion avec ce métal.

°
° °

Ici encore, la complémentarité du phénomène d'insertion du sodium et de l'inhibition de l'insertion du brome nous permettent d'affirmer l'existence de défauts accepteurs dans les carbones constitués de couches du type F_1 .

Par contre, l'abaissement du niveau de Fermi, qui n'est accompagné ici d'aucune inversion du signe du coefficient de Hall, suggère l'existence de défauts d'un autre type que ceux existant dans les graphites borés ou irradiés.

D - Conclusion

Il résulte de l'étude comparative des propriétés des formes homogènes décrites ci-dessus qu'il est possible de caractériser deux types de défauts accepteurs.

- a) Les défauts qui prélèvent des électrons sur la bande de valence en créant des trous, (porteurs positifs) détectables par l'inversion du signe du coefficient de Hall (fig. 9a)

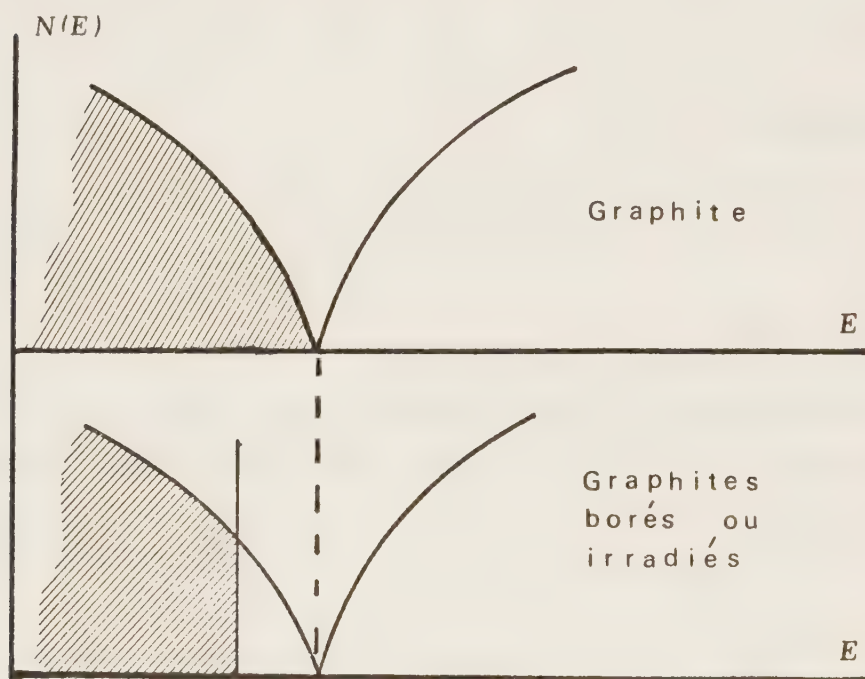


Fig. 9a

C'est le cas des graphites borés ou irradiés où l'on constate la coexistence d'un abaissement du niveau de Fermi et d'un coefficient de Hall positif.

- b) Les défauts qui produisent une déformation des bandes électroniques telle que le point de jonction des bandes de valence et de conduction soit abaissé. Le coefficient de Hall reste alors négatif.

Ceci est probablement le cas de couches de forme F_1 (fig. 9b)

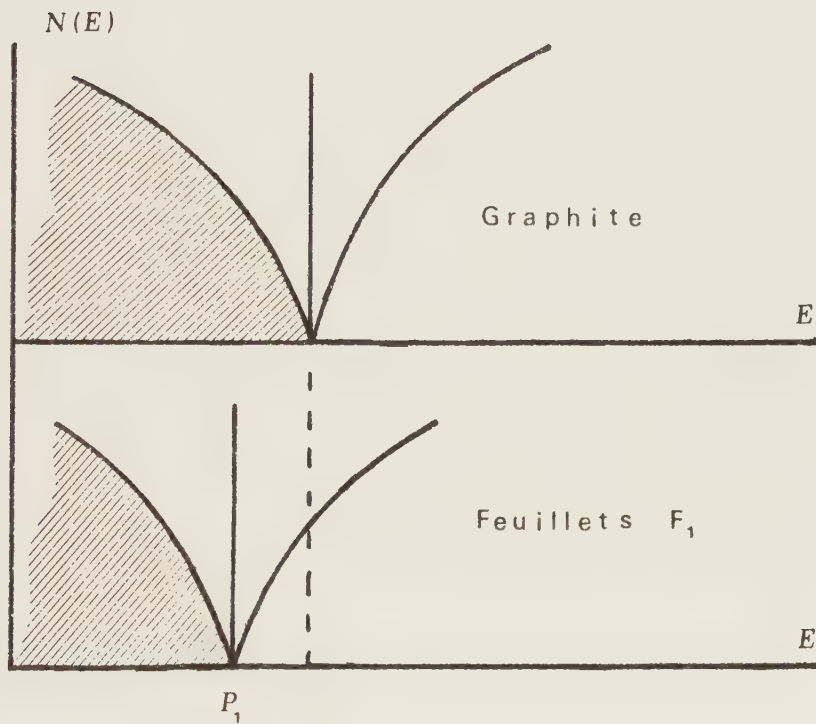


Fig. 9b

CHAPITRE II

LES CARBONES HETEROGENES

Nous avons effectué cette étude sur une série d'échantillons de carbones graphitables traités à des températures comprises entre 1000°C et 2650°C. Le carbone d'origine de cette série est obtenu par cokéfaction d'un brai de houille contenant très peu d'éléments étrangers. Ces échantillons, qui constituent la première série étudiée par le Groupe Français d'Etude des Carbones ont été choisis parce qu'un grand nombre de données expérimentales a pu être rassemblé par divers laboratoires sur cette série. En particulier, les propriétés électroniques de ces carbones ont été étudiées à Bordeaux à l'Institut de Magnétochimie (35).

La composition de chacun des échantillons de cette série a été déterminée par la mesure aux rayons X du *taux de graphitisation* g et par l'étude de la cinétique d'oxydation en milieu liquide (réactif de Simon) (10). Cette composition est exprimée par les taux A_1 A_2 A'_3 A''_3 des quatre types de feuillets F_1 F_2 F'_3 F''_3 existant dans chaque échantillon. Le tableau 5 indique la composition de chacun de ces échantillons repéré par la *température de traitement*, TT , à laquelle il a été soumis.

TABLEAU 5

TT	g	A_1	A_2	A'_3	A''_3
1000°C		1,00	0		
1300		0,95	0,05		
1400		0,90	0,10		
1500	0	0,85	0,15	0	0
1600	0,06	0,65	0,23	0,11 ₃	0,00 ₄
1700	0,12	0,50	0,27 ₄	0,21 ₁	0,01 ₄
1800	0,16	0,37	0,33 ₆	0,26 ₉	0,02 ₆
1900	0,22	0,23	0,37	0,35	0,05 ₀
2000	0,32	0,10	0,36	0,44	0,10
2100	0,53	0,05	0,17	0,50	0,28
2300	0,80	0	0,04	0,32	0,64
2500	0,89		0	0,20	0,80
2550	0,92			0,15	0,85
2650	0,95			0,10	0,90
3000	1,0			0	1,0
(graphite)					

Il résulte de l'examen de ce tableau que seuls les carbones correspondant aux termes extrêmes (1000° et 3000°) sont constitués d'un seul type de feuillets. Tous les autres carbones sont hétérogènes, c'est-à-dire formés d'empilements de feuillets de types différents.

A - Insertion de sodium

1) Dispositif expérimental

La première étude de l'insertion du sodium dans les carbones graphitables a été effectuée par Métrot et Hérold (36). Cette étude porte sur quatre échantillons pour lesquels les isothermes de sorption à 600°C ont été déterminées. Ces isothermes montrent que la sorption de sodium croît lorsque la pression relative de vapeur métallique s'élève et atteint un maximum pour une pression relative égale à l'unité.

Nous n'avons pas cherché à construire systématiquement de telles isothermes pour chaque échantillon mais à obtenir directement le complexe correspondant à une sorption maximale de réactif (pression relative voisine de l'unité).

Nous avons préféré opérer à une température moins élevée (380°C). En effet, dans ces conditions, la pression de vapeur de sodium est suffisante (0,06 mm Hg) et la tension de dissociation du complexe est plus basse.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 10. Il consiste essentiellement en un four de grande longueur dans lequel est placé une ampoule de verre pyrex contenant les éléments de la

réaction. La géométrie du four est telle qu'il existe au centre un gradient de l'ordre de $1^{\circ}/\text{cm}$ lorsque la température atteint 380°C .

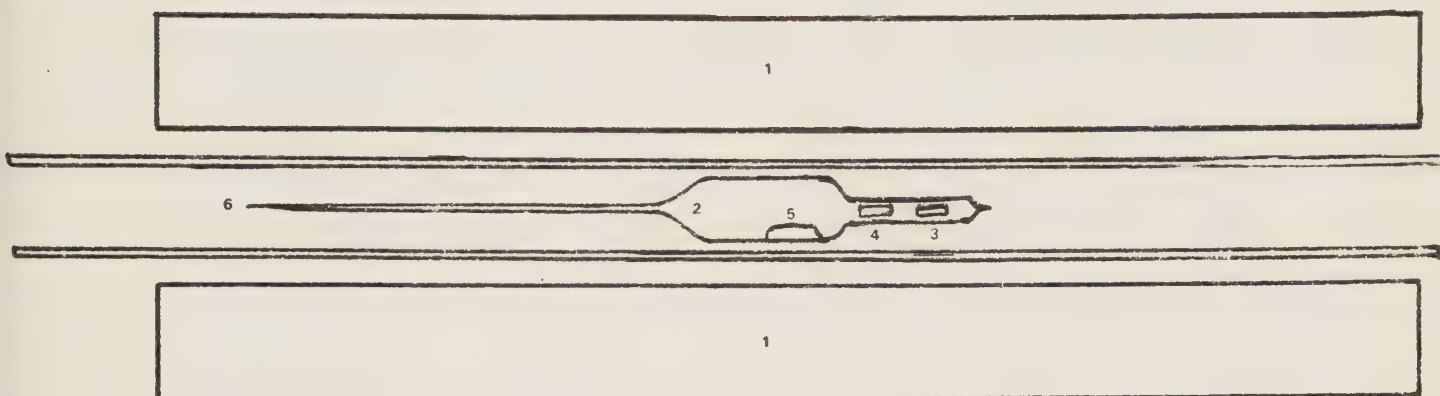


Fig. 10 - Dispositif expérimental :

- 1 four
- 2 ampoule
- 3 sodium
- 4 morceau de graphite
- 5 échantillon traité
- 6 tube effilé destiné à la prise des diagrammes de rayons X.

Le sodium, préalablement purifié, est conservé dans des cannes de verre scellées. La quantité de sodium nécessaire à chaque essai est prélevée en coupant un segment de cette canne. On introduit dans la partie large de l'ampoule, environ 0,2 g de carbone.

L'échantillon est séparé de la source de sodium par un fragment de graphite compact destiné à piéger toutes les traces de potassium qui pourraient exister dans le sodium (37).

On dégaze l'ampoule contenant l'échantillon de carbone et le morceau de graphite, par chauffage sous vide à 400°. On introduit ensuite le morceau de sodium. La partie de l'ampoule contenant l'échantillon est alors de nouveau dégazée sous vide à 400°C. On scelle le tube sous vide et l'ampoule est introduite dans le four de telle façon que le carbone soit au centre du four. Le four est amené à 380°C en quelques heures. Le gradient de température maintient une différence de quelques degrés entre l'échantillon et la source de la vapeur de sodium. Après vingt-quatre heures de traitement on laisse le four se refroidir lentement. On transfère une petite fraction du complexe formé dans la partie effilée de l'ampoule. Cette extrémité, qui peut être aisément séparée par scellement, permet l'examen du complexe par diffraction des rayons X. On n'observe, en aucun cas, la présence de sodium libre sur les diagrammes de rayons X.

Le dosage s'effectue sur l'autre partie du complexe formé, de la façon suivante : la plus grande partie du sodium inséré est extraite par de nombreux lavages à l'eau bouillante et dosée par acidimétrie. Le résidu de carbone est alors séché, pesé et calciné à 700°C, ce qui permet de déterminer alors par différence la masse de carbone traité. Les traces de sodium qui ont échappé à l'hydrolyse se retrouvent dans les cendres sous forme de carbonate qui est dosé également par acidimétrie. On a ainsi une détermination exacte du taux de sodium inséré. On a vérifié que l'erreur commise sur la détermination de la masse de carbone en opérant de cette façon est négligeable.

2) Sorption de sodium en fonction de la température de traitement du carbone.

La variation du taux de sodium inséré en fonction de la température de traitement est portée sur la figure 11a. On remarque que le taux de sodium sorbé est maximum pour un carbone traité à 1000°C (carbone homogène, F_1), décroît, puis devient négligeable pour un traitement thermique au-dessus de 2300°C.

Sur la même figure nous avons porté la variation de A_1 (taux de F_1) (voir figure 11b), en fonction de la température de traitement T . La similitude de la variation de ces deux courbes est si frappante qu'elle nous a d'abord conduit à penser que les feuillets F_1 étaient seuls responsables de la fixation du sodium.

3) Examen des complexes aux rayons X

Les diagrammes de poudre des complexes obtenus sont difficiles à interpréter directement, en raison du petit nombre de réflexions observées (3 au maximum).

Nous avons tout d'abord cherché à savoir si nous avions affaire à des réflexions $(00l)$ ou (hko) . Nous avons donc préparé un complexe sur un carbone très orienté afin d'obtenir seulement les réflexions $(00l)$. Le complexe obtenu à partir d'un pyrocarbone déposé à 2100°C permet d'observer neuf réflexions $(00l)$

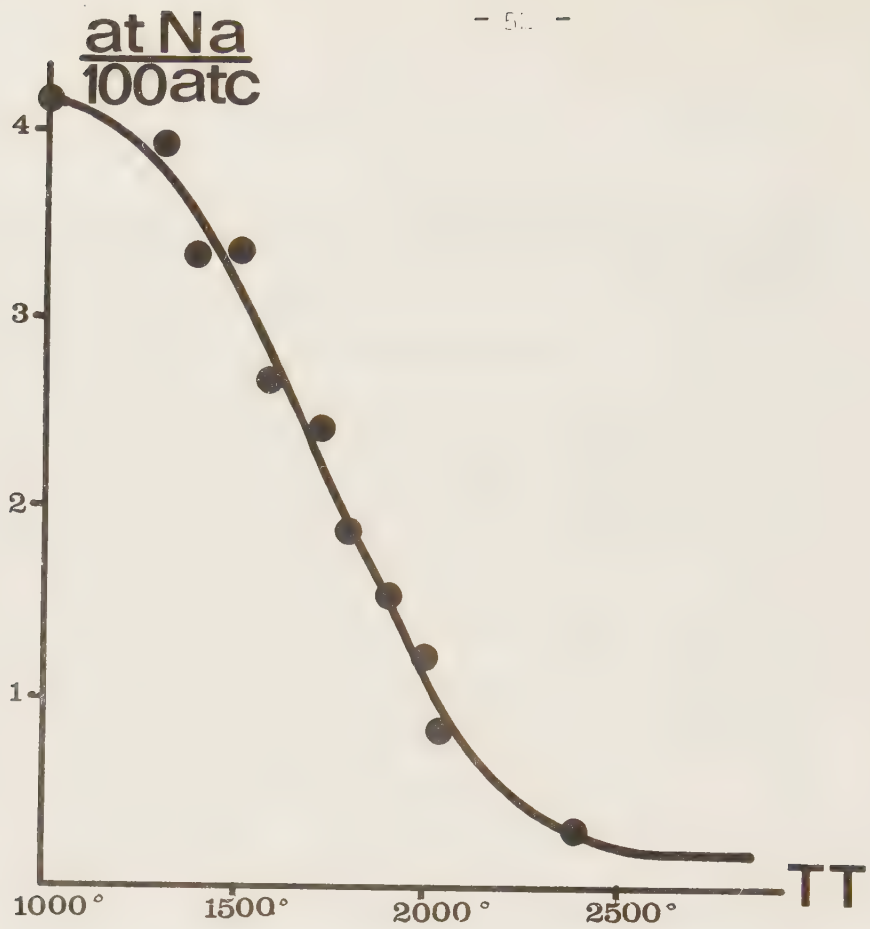


Fig. 11.

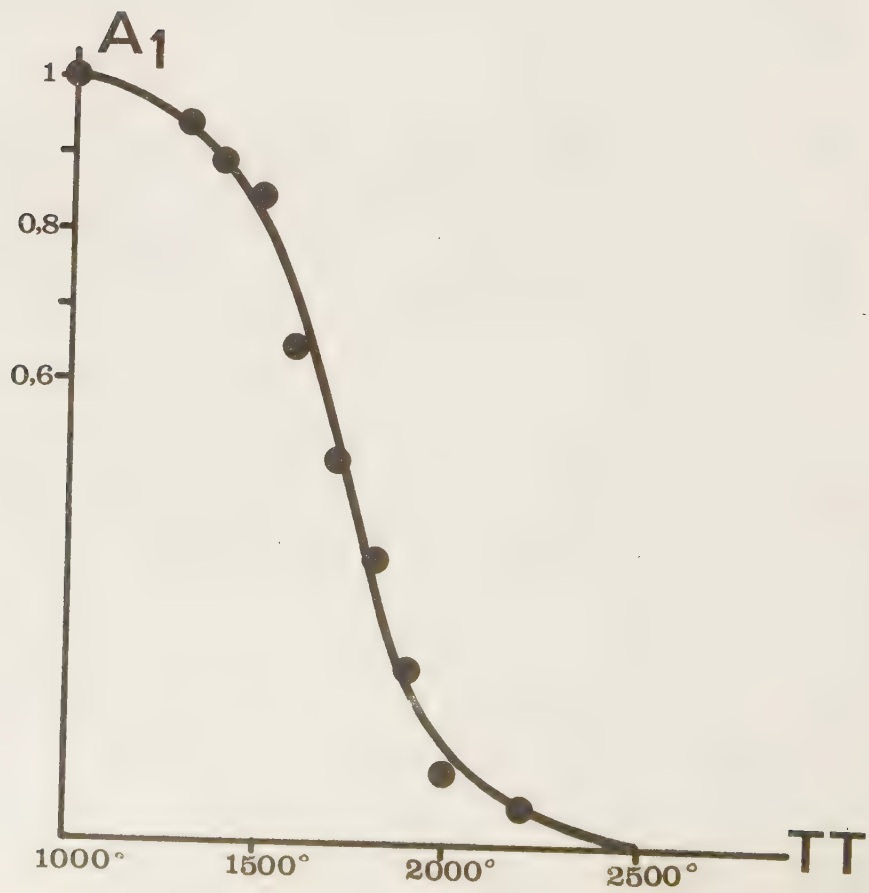


Tableau 6

1	2		3		4		5	
	$d_{00l} (\text{\AA})$				Intensité			
(00l).	calculé.	observé.	calculée.	observée.				
(001).....	14,90	—	0	—				
(002).....	7,45	7,50	1	Très faible				
(003).....	4,96	4,95	5	Moyenne				
(004).....	3,72	3,70	100	Très forte				
(005).....	2,98	3,01	47	Forte				
(006).....	2,48	2,51	10	Moyenne				
(007).....	2,12	2,11	7	Faible				
(008).....	1,86	1,84	15	Moyenne				
(009).....	1,65	1,66	35	Forte				

Dans le tableau 6 nous avons porté les distances (d_{00l}) et les intensités observées qui correspondent à ces réflexions.

Ce diagramme s'interprète bien en admettant une répartition équidistante des couches de sodium séparées par 4 couches de carbone. Les chiffres des colonnes 2 et 4 ont été calculés en attribuant à la couche de sodium une épaisseur d'encombrement de 1,28 Å et à la couche de carbone, celle mesurée avant insertion. On voit que l'accord obtenu est satisfaisant.

Les réflexions (004), (005) et (009) sont de beaucoup les plus intenses et on constate que ce sont les seules qui soient observables sur les diagrammes du complexe obtenu à partir du même échantillon réduit en poudre.

On peut généraliser ces résultats dans le cas d'un nombre n différent de 4 en calculant les intensités qui seraient observées

pour des empilements ordonnés constitués par des couches de sodium séparées par un nombre fixe quelconque n de couches de carbone*. On constate que les réflexions les plus intenses (donc les seules observables sur un diagramme de poudre) sont d'ordre n , $n+1$ et $2n+1$ pour toutes les valeurs de n supérieures à 3. (Il faut souligner que cette loi n'est valable que dans le cas où les couches insérées ont une épaisseur voisine de celle du sodium ($1,28 \text{ \AA}$ env.).

Ces calculs étant effectués, on peut à présent confronter les données des rayons X des différents complexes obtenus (tableau 7, col. 5, 7 et 9) avec les taux de sodium fixés déterminés par analyse chimique (col. 2).

Tableau 7

1 TT (°C).	2 at. Na 100 at. C	3 n .	4 5 $\bar{d}_{00n} (\text{\AA})$		6 7 $\bar{d}_{00n+1} (\text{\AA})$		8 9 $\bar{d}_{002n+1} (\text{\AA})$	
			calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
1 000.....	4,14	(0,5) 2 + (0,5) 3	3,97	3,93	2,81			
1 300.....	3,94	(0,4) 2 + (0,6) 3	3,95	3,93	2,83	2,84		
1 400.....	3,37	3	3,89	3,88	2,91	2,90		
1 500.....	3,34	3	3,89	3,91	2,91	2,90		
1 600.....	2,70	(0,2) 3 + (0,8) 4	3,77	3,79	2,98	3,00	1,66	1,67
1 700.....	2,39	(0,8) 4 + (0,2) 5	3,74	3,75	3,02	3,05	1,67	1,67
1 800.....	1,91	(0,7) 5 + (0,3) 6	3,67	3,68	3,09	3,09	1,67	1,68
1 900.....	1,55	(0,5) 6 + (0,5) 7	3,62	3,63	3,14	3,14	1,68	1,68
2 000.....	1,22	(0,8) 8 + (0,2) 9	3,57	3,58	3,18	3,18	1,68	1,68
2 100.....	0,61	(0,7) 16 + (0,3) 17	3,48	3,49	3,27	3,27	1,69	1,69

* Ceci résulte du calcul du carré du facteur de structure F_{00l} des réflexions (00l).

Les diagrammes des carbones traités à 1400° et 1500° montrent que les complexes obtenus se caractérisent par $n = 3$. Les dosages chimiques de ces complexes permettent d'estimer la densité atomique des couches insérées à $\frac{1}{10}$ (1 atome Na dans la couche métallique pour 10 atomes C dans la couche carbonée). Pour tous les autres carbones, la position des raies est intermédiaire entre celles qui seraient obtenues pour deux valeurs de n successives. En supposant que la densité atomique des couches de sodium est toujours égale à $\frac{1}{10}$ on constate que, pour tous les carbones, le taux de sodium inséré correspond à des stades non entiers dont les valeurs sont en accord avec les données des rayons X. On est conduit à admettre l'idée d'un mélange statistique de deux stades successifs dans la plupart des échantillons (par exemple $(0,2)3 + (0,8)4$ représente un mélange de stades 3 et 4 présents respectivement dans les proportions 0,2 et 0,8). Cette idée est confirmée par l'observation d'une seule série de raies (00 ℓ). La coexistence de plus de deux stades est exclue par la finesse relative des raies observées. Les trois espacements sont calculés sur la base d'un mélange statistique de stades *successifs* déduits de l'analyse chimique (col. 2). Ils sont en bon accord avec les valeurs observées**.

Cette étude montre que dans tous les complexes obtenus par insertion de sodium dans les carbones hétérogènes :

$$*./... \text{ Pour } n \text{ pair } F_{00\ell} = f_{Na} + \alpha f_c \sum_1^{n/2} 2 \cos 2\pi \ell z_j$$

$$\text{Pour } n \text{ impair } F_{00\ell} = f_{Na} + \alpha f_c \sum_1^{(n-1)/2} 2 \cos 2\pi \ell z_j + \alpha f_c \cos \pi \ell$$

f_{Na} et f_c sont les facteurs de diffusion des atomes de sodium et de carbone.

α est le rapport des densités atomiques des couches carbonées et des couches métalliques ($\alpha = \frac{1}{8}$)

$z_j = \frac{h_j}{I_c}$ où h_j représente la distance entre la couche carbonée d'indice j et la couche insérée la plus proche
et I_c la distance entre deux couches insérées consécutives.

** Dans les carbones traités aux températures inférieures à 1500°C, les ordres supérieurs sont diffus ce qui empêche l'observation de la troisième réflexion des complexes au sodium.

1°) la densité atomique de couches de sodium reste constante ($\delta = \frac{1}{10}$)*.

La variation des taux de sodium fixés ne traduit que la variation du nombre de couches insérées. La disparition progressive de l'affinité pour le sodium se traduit par la croissance continue du paramètre n .

2°) Les couches de sodium ne sont pas réparties au hasard mais sont sensiblement équidistantes.

4) Interprétation de la formation des complexes au sodium

La similitude de la variation du taux de couches F_1 et du taux de couches de sodium fixé (fig. 11) nous avait conduit à attribuer aux couches F_1 seules la fixation de sodium. Le fait que les couches de réactif soient réparties de façon presque régulière pour tous les complexes obtenus conduit à réviser cette interprétation. En effet, on sait que les couches F_1 sont distribuées au hasard dans les empilements formant les particules de carbone partiellement graphité et que l'élimination des couches F_1 au cours du traitement thermique est la conséquence de la transformation *irréversible* de ces couches F_1 en couches F_2 .

L'hypothèse de la localisation des couches métalliques au voisinage des couches F_1 doit donc être rejetée. Puisque les couches de réactif sont séparées par un nombre à peu près constant, n , de couches de carbone, on peut penser, comme nous l'avons suggéré dans l'introduction (p.27) que l'insertion d'une couche de réactif résulte d'un

* Il faut remarquer que cette densité δ est constante bien que la distribution des atomes de sodium dans la couche métallique soit désordonnée; en effet, on n'observe jamais dans ce cas de réflexion des rayons X due à la seule contribution des atomes de métal.

effet collectif de ces n couches de carbone. On peut imaginer en effet que l'affinité électronique d'une couche de carbone puisse être insuffisante pour qu'elle accepte les M_0 électrons cédés par une couche de métal inséré. Dans ce cas, n couches de carbone peuvent se partager ces M_0 électrons. Cela implique qu'il existe un échange électronique entre les couches carbonées conduisant à l'établissement d'un *niveau de Fermi moyen*. Ainsi dans le cas du sodium où l'insertion est d'autant plus importante que le niveau de Fermi est plus bas, c'est la présence des couches F_1 qui contribue à abaisser le niveau moyen en rendant ainsi l'insertion possible. Ceci signifie que dans un carbone constitué de différents types de couches, il faut envisager séparément la contribution de tous les feuillets F_1 , F_2 , F'_3 et F''_3 qui peuvent être soit accepteurs soit donneurs. Chaque couche de réactif inséré cède M_0 électrons à l'ensemble des n couches de carbone voisines et ces électrons sont acceptés différemment par chaque type de feuillet. Si un feuillet F_i est accepteur il prend M_i électrons et sa bande de conduction $N_c(E)$ se remplit partiellement jusqu'à un niveau limite que nous appellerons P_0 (fig. 12)

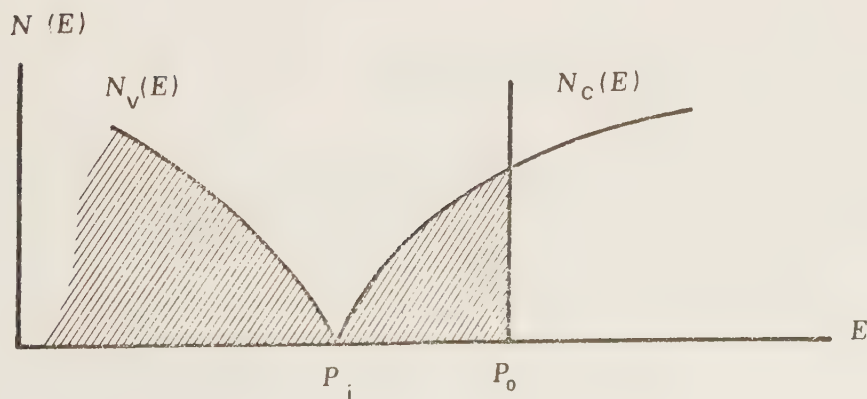


Fig. 12 - Peuplement de la bande de conduction lorsqu'un feuillet F_i accepte des électrons.

le nombre d'électrons M_i reçus est

$$M_i = \int_{P_i}^{P_0} N_c(E) dE$$

Si un feuillet F_i est donneur il cède M_i électrons (fig. 13) de sa bande de valence, ce qui revient à dire qu'il accepte un nombre négatif d'électrons

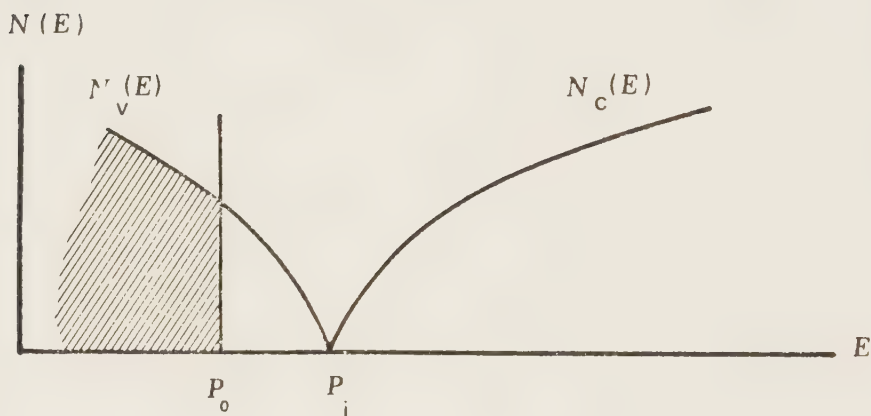


Fig. 13 - Dépeuplement de la bande de valence lorsqu'un feuillet F_i cède des électrons.

$$M_i = - \int_{P_0}^{P_i} N_v(E) dE$$

Dans tous les cas, le prélèvement ou la cession d'électrons s'arrête quand le niveau occupé le plus élevé atteint une valeur limite P_0 . La valeur de P_0 est une caractéristique du réactif inséré et de sa pression de vapeur dans les conditions de l'expérience.

Si les feuillets F_i , donneurs ou accepteurs, (M_i positif ou négatif) sont présents dans les empilements en proportion A_i , $A_i M_i$ représente le nombre d'électrons échangés par les couches F_i . Le bilan de l'échange entre la couche métallique et les n feuillets carbonés peut donc s'écrire

$$n \sum A_i M_i = M_o$$

Il est plus commode d'exprimer cette relation en utilisant la fréquence φ de couches insérées qui, dans le cas d'un complexe de stade n , est

$$\varphi = \frac{1}{n}$$

Il vient $\varphi = \sum A_i \frac{M_i}{M_o} = \sum A_i Q_i$ avec $Q_i = \frac{M_i}{M_o}$

le signe de Q_i peut être positif ou négatif suivant celui de M_i .

Dans un carbone hétérogène constitué de quatre types de couches F_1 F_2 F'_3 et F''_3 présents en proportion A_1 A_2 A'_3 et A''_3 on peut écrire

$$\varphi_{Na} = A_1 Q_1 + A_2 Q_2 + A'_3 Q'_3 + A''_3 Q''_3 \quad (1)$$

La mesure de φ_{Na} se déduit des données de rayons X par la mesure précise de $\bar{n}$.

Nous avons porté la valeur de φ_{Na} en fonction de A_1 (fig. 14) et en fonction de g (fig. 15) pour les différents carbones traités. Ces deux représentations sont nécessaires car sur la variation en fonction de g les échantillons traités en dessous de 1600° n'apparaissent pas ($g = 0$). Par contre la variation en fonction de A_1 élimine les échantillons traités au-dessus de 2300° ($A_1 = 0$).

Les valeurs expérimentales sont représentées par les points. Elles

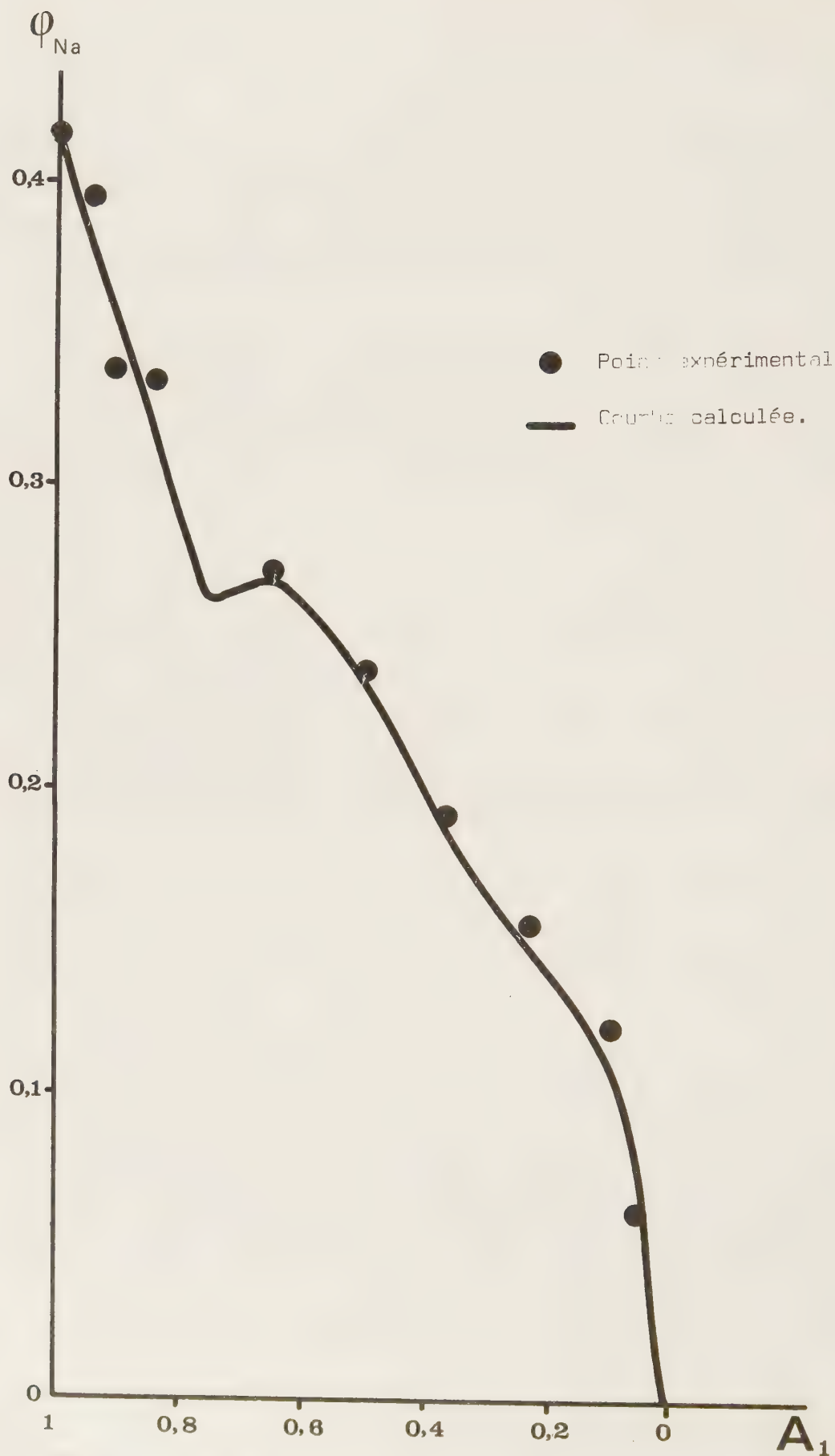


Fig. 14 - Variation de la concentration (ϕ_{Na}) en couches de sodium inséré en fonction du taux de corrosion de type F. (A_1).

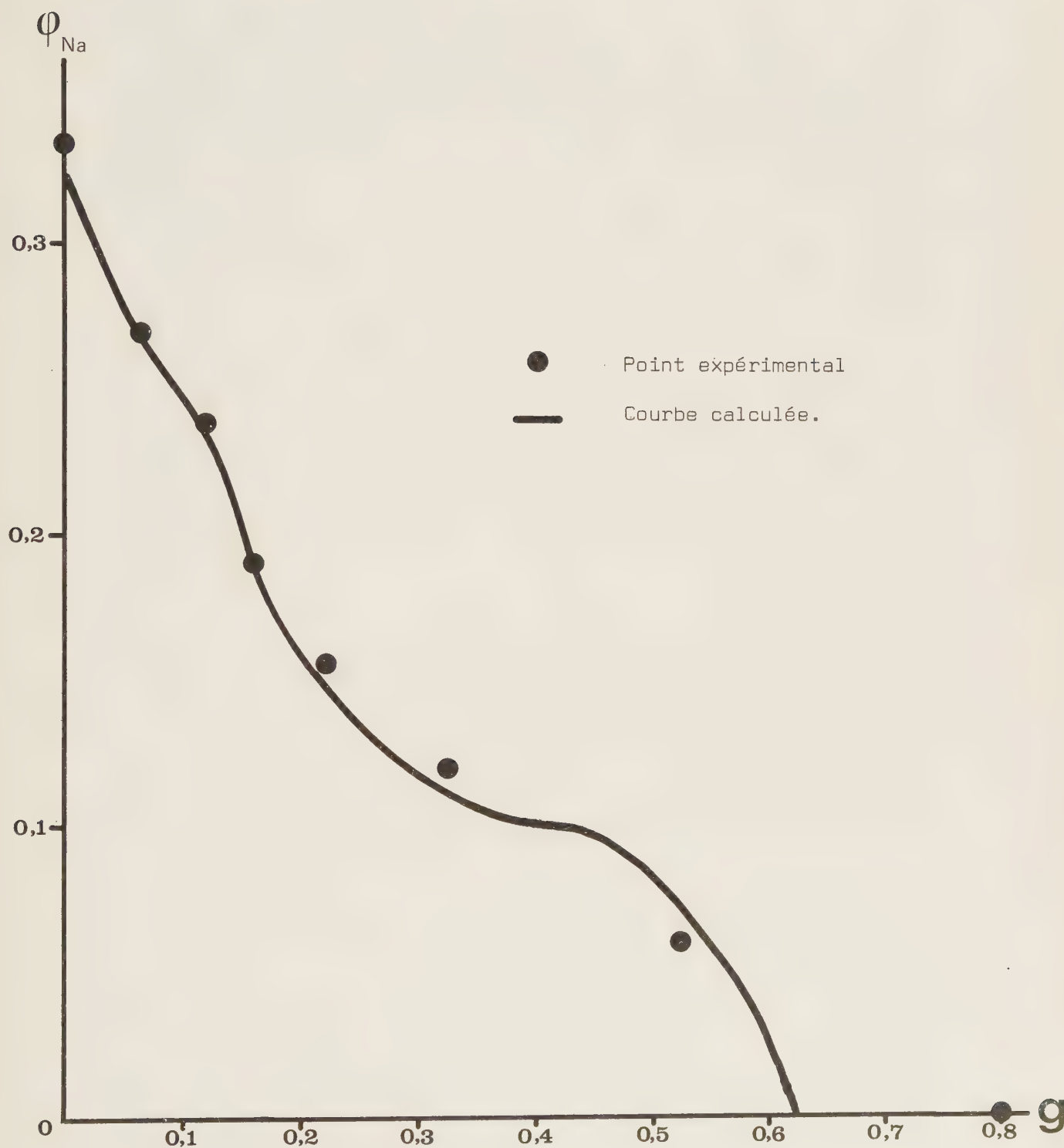


Fig. 15 - Variation de la concentration (ϕ_{Na}) en couches de sodium inséré en fonction du taux de graphitisation g .

permettent de déterminer les coefficients Q_1 , Q_2 , Q'_3 et Q''_3 de l'équation (1). En effet, pour chaque échantillon traité on connaît les taux A_1 , A_2 , A'_3 et A''_3 (tableau 5) et la valeur φ_{Na} correspondante. Or la mesure de φ_{Na} pour chaque échantillon permet d'établir une relation linéaire entre les quatre inconnues Q_1 , Q_2 , Q'_3 et Q''_3 . Nous disposons donc d'un grand nombre de ces relations et il est possible de déterminer les valeurs des Q_i qui satisfont le mieux à toutes ces relations. Ces valeurs sont :

$$\begin{array}{ll} Q_1 = + 0,414 & Q'_3 = + 0,425 \\ Q_2 = - 0,200 & Q''_3 = - 0,450 \end{array}$$

Les courbes continues des figures 14 et 15 représentent les valeurs de φ_{Na} calculées à partir de ces coefficients.

On peut constater que les points expérimentaux se distribuent bien sur la courbe calculée.

Le signe des coefficients Q_i nous permet de conclure que les couches F_1 et F'_3 acceptent des électrons (cas de la figure 12 où $P_o > P_i$), et que F_2 et F''_3 cèdent des électrons (fig. 13 où $P_o < P_i$).

La présence des couches F_1 et F'_3 est donc favorable à l'insertion du sodium, par contre les couches F_2 et F''_3 s'y opposent.

B - Insertion de brome

Rappelons d'abord le mode d'insertion du brome dans le graphite. Eeles et Turnbull (27) ont mis en évidence deux complexes du graphite :

complexe I $\left[\text{Br}_{1/7} \right]_{1/2}$ et complexe II $\left[\text{Br}_{1/3,5} \right]_{1/2}$

Ces complexes correspondent à la fixation d'une couche de brome toutes les deux couches de carbone mais diffèrent par la densité atomique δ des couches insérées. Ces deux densités existent également dans les carbones partiellement graphités (7). Dans la suite de notre exposé nous n'étudierons que des complexes de densité $\frac{1}{7}$ qui sont plus faciles à former sur les carbones partiellement graphités.

Une première étude, due à Maire et Méring (7) sur les carbones graphitables, montre que le taux de brome sorbé varie avec g . L'insertion a toujours lieu par *couches entières* mais il n'est pas possible de savoir si les couches de brome sont équidistantes dans les complexes formés. En effet, comme nous l'avons dit plus haut (p. 25) les réflexions d'ordre $(n+1)$, $2(n+1)$ etc. du complexe coïncident avec les réflexions $(00l)$ du carbone car l'épaisseur d'une couche de brome est sensiblement égale à celle d'une couche de carbone. De plus, les amplitudes diffractées par les plans de brome et de carbone sont voisines (plans de densité électronique comparable).

Pour tous les complexes, les couches de brome forment un réseau de sur-structure qui produit des bandes de diffraction dans la partie centrale des diagrammes. Ces bandes, dues uniquement à la contribution des couches de brome sont observées même lorsque le nombre de cou-

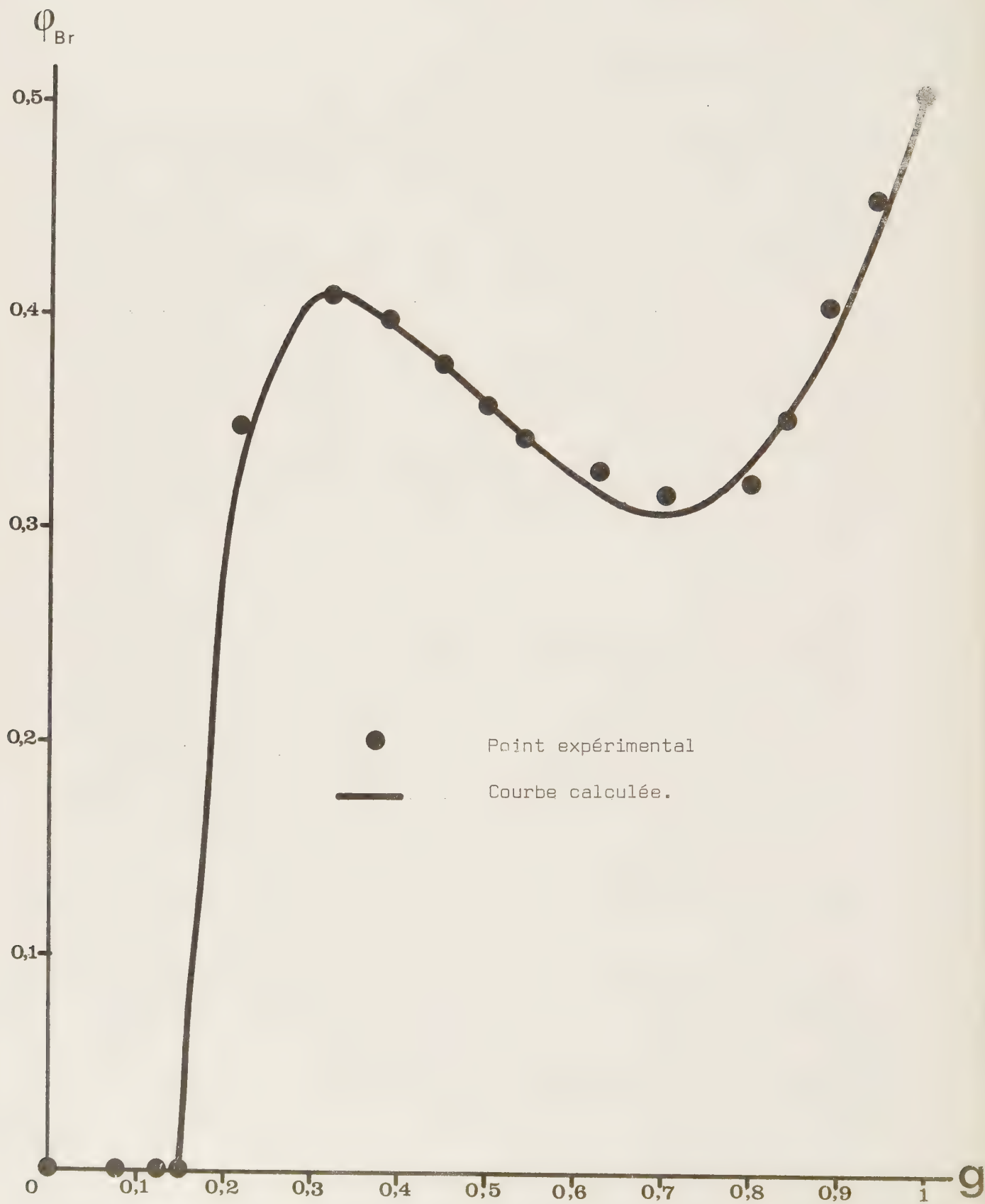


Fig. 16 - Variation de la concentration en couches de brome inséré (ϕ_{Br}) en fonction du taux de graphitisation.

ches insérées est faible. Il est donc possible d'exprimer le taux de brome sorbé par le nombre de couches insérées et, de façon plus précise, par leur fréquence Ψ . Si les couches ne sont pas distribuées régulièrement, cette fonction Ψ a la signification d'une fréquence moyenne des couches de brome. Bien que cette fonction Ψ_{Br} ne puisse pas être déterminée par des mesures aux rayons X elle se déduit des dosages gravimétriques du taux de brome sorbé. Nous avons donc complété les expériences de Maire en utilisant une méthode gravimétrique simplifiée permettant de déterminer avec précision la valeur de g à partir de laquelle il y a un début d'insertion (seuil d'insertion). Ces expériences effectuées sur différentes séries de carbone permettent de préciser qu'aucune insertion ne se produit lorsque g est inférieur à 0,15. Ces résultats nouveaux joints à ceux obtenus par Maire (13) permettent de construire la variation de Ψ_{Br} en fonction de g (points expérimentaux sur fig. 16).

La variation du taux de brome sorbé avait été interprétée par Maire et Méring (13) comme une fixation de brome uniquement sur les couches F_2 et F_3'' , les couches F_2 fixant deux fois plus de brome que les couches F_3'' . La mise en évidence d'un échange électronique *entre toutes les couches* dans le cas de sodium, nous a suggéré qu'il était nécessaire d'envisager, également dans le cas du brome, une contribution des quatre formes de feuillets.

Un raisonnement analogue à celui qui a été exposé dans le cas du sodium conduit alors à adopter pour la fonction Ψ_{Br} l'expression

$$\Psi_{Br} = A_1 R_1 + A_2 R_2 + A_3' R_3' + A_3'' R_3'' \quad (2)$$

où R_1 , R_2 , R_3' et R_3'' expriment les contributions des différentes formes structurales dans l'échange électronique. Dans le cas du brome, les

couches insérées prélèvent des électrons et le signe positif ou négatif des coefficients R_i traduit que les couches cèdent ou reçoivent des électrons.

Les valeurs expérimentales de φ_{Br} pour des carbones dont la composition est connue permettent d'établir, comme dans le cas de l'insertion du sodium, autant de relations linéaires (relation 2) entre les coefficients R_i . Les coefficients

$$R_1 = - 0,864$$

$$R'_3 = - 0,170$$

$$R_2 = + 1,445$$

$$R''_3 = + 0,500$$

sont ceux qui satisfont le mieux à ces relations. C'est ce que l'on peut observer sur la figure 16 où la courbe *continue* représente la variation de φ_{Br} lorsqu'on adopte ces valeurs. En particulier le seuil d'insertion pour la valeur de $g = 0,15$ apparaît bien sur cette courbe.

Il faut remarquer que dans ce cas, les signes trouvés pour les coefficients R_i sont opposés à ceux des coefficients Q_i . Cela est normal puisque les coefficients R_i correspondent à la formation d'un complexe de type P et les coefficients Q_i , à des complexes de type N.

On voit qu'il existe une complémentarité frappante dans les deux phénomènes d'insertion. Les couches F_1 et F'_3 qui acceptent dans les deux cas les électrons favorisent l'insertion du sodium et s'opposent à l'insertion de brome. Les couches F_2 et F''_3 agissent exactement de façon inverse.

o

o

o

Interprétation

1) Position du niveau de Fermi

La distribution régulière des couches de sodium dans les complexes obtenus avec les carbones hétérogènes montre que les différentes formes de couches participent à la réaction. L'interprétation de ces réactions basée sur une mise en commun d'électrons entre les différentes formes de feuillets conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience aussi bien dans le cas du sodium que dans le cas du brome. Si l'échange électronique entre les différents types de feuillets est révélé par l'action d'un réactif, il est logique de penser qu'il doit également exister indépendamment des phénomènes d'insertion.

En effet, rappelons que chaque type de feuillet F_i pris séparément peut être caractérisé par la position du point de contact de sa bande de conduction et de sa bande de valence caractérisant un potentiel d'extraction P_i (fig. 12 et 13) différent pour chaque type de feuillet. En conséquence, lorsque différents types de feuillets sont assemblés dans des empilements formant les carbones hétérogènes, les couches de P_i plus élevé reçoivent des électrons dans leur bande de conduction (feuillets accepteurs) cédés par les couches de P_i plus faible (feuillets donneurs) qui voient leur bande de valence privée d'une partie de ses électrons. Cet échange électronique établit donc un niveau de Fermi moyen dans le solide caractérisé par $\bar{P}$, potentiel d'extraction moyen des électrons.

La composition des carbones graphitables variant au cours de la graphitisation (tableau 5), il en résulte que $\bar{P}$ peut prendre différentes valeurs dont les limites sont données par :

$P_1 = 4,70 \text{ eV}$, potentiel d'extraction de la forme homogène F_1 ,

$P_3'' = 4,39 \text{ eV}$, potentiel d'extraction de la forme homogène F_3'' (graphite).

Au cours de ces variations, $\bar{P}$ passe par deux valeurs critiques. :

$P_{O \text{ Br}}$ potentiel correspondant au seuil d'insertion du brome ($g = 0,15$)

$P_{O \text{ Na}}$ potentiel correspondant au seuil d'insertion du sodium ($g = 0,62$).

En effet, le carbone réagit avec le brome dès que son $\bar{P}$ atteint $P_{O \text{ Br}}$. De même, lorsque $\bar{P}$ atteint $P_{O \text{ Na}}$, les échanges électroniques n'ont plus lieu.

Nous pouvons dès à présent placer ces valeurs caractéristiques sur un axe représentatif de la variation de l'énergie du dernier niveau occupé (fig. 17).

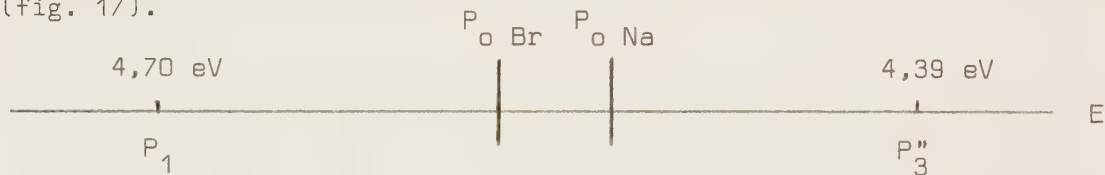


Fig. 17

La mesure directe de P_2 et de P_3' n'est pas possible car nous ne possédons pas de carbones homogènes formés uniquement de feuillets F_2 ou de feuillets F_3' . Ces formes se trouvent toujours associées aux autres types de couches.

Il est possible cependant de situer les valeurs de P_2 et P_3' par une étude critique des coefficients Q_1 et R_1 qui ont été déterminés dans les réactions d'insertion. Ces coefficients sont rappelés dans le tableau 8.

TABLEAU 8

$Q_1 = + 0,414$	$R_1 = - 0,864$
$Q_2 = - 0,200$	$R_2 = + 1,445$
$Q'_3 = + 0,425$	$R'_3 = - 0,170$
$Q''_3 = - 0,450$	$R''_3 = + 0,500$

Rappelons également les significations de Q_i et R_i :

Q_i est le rapport du nombre d'électrons reçus par une couche F_i au nombre d'électrons $M_o Na$ fournis par la couche de sodium

R_i est le rapport du nombre d'électrons fournis par une couche F_i au nombre d'électrons reçus par une couche de brome $M_o Br$.

Ne connaissant pas les valeurs de $M_o Na$ et $M_o Br$, les valeurs de Q_i et de R_i ne permettent pas de déterminer le nombre d'électrons échangés par la couche F_i .

Par contre le *signe* des coefficients Q_i et R_i indique si la couche F_i a reçu ou cédé des électrons dans la réaction d'insertion. Le fait que pour toutes les couches, les coefficients Q_i et R_i sont de signes opposés permet d'affirmer qu'une couche F_i se comporte de la même façon dans les deux réactions d'insertion considérées, F_1 et F'_3 sont toujours accepteurs d'électrons,

F_2 et F''_3 sont toujours donneurs d'électrons.

En se reportant à la figure 12, page 57 donnant le schéma pour les feuillets accepteurs F_1 et F'_3 , on voit que P'_3 doit être placé du même côté que P_1 c'est-à-dire à gauche des valeurs critiques $P_o Br$ et $P_o Na$.

De même, le schéma relatif aux feuillets donneurs (fig. 13, p. 58) permet de placer P_2 avec P_3'' à droite de ces deux valeurs critiques.

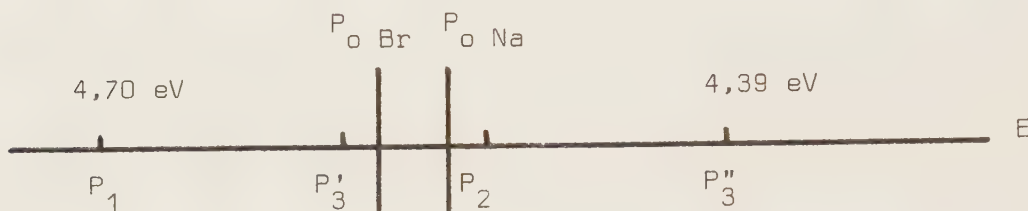


Fig. 18

En considérant l'ensemble des valeurs de Q_1 et R_1 (tableau 8) on remarque que Q_2 et R'_3 sont les plus faibles en valeur absolue. Ceci signifie que dans la réaction d'insertion du sodium (Q_2) les couches F_2 cèdent peu d'électrons et que dans la réaction d'insertion du brome, les couches F'_3 reçoivent peu d'électrons.

On peut en déduire que dans le cas des couches F_2 le potentiel d'extraction P_2 est voisin de $P_0 \text{ Na}$ et que dans le cas des couches F'_3 , le potentiel d'extraction P'_3 est voisin de $P_0 \text{ Br}$.

C'est ce que nous avons représenté sur la figure 18.

2) Profil des bandes de conduction et de valence

Nous venons de situer les positions relatives du point de jonction des bandes de valence et de conduction pour les quatre formes structurales de feuillet. Nous allons tenter de préciser dans une certaine mesure le profil de ces bandes.

$N(E)$

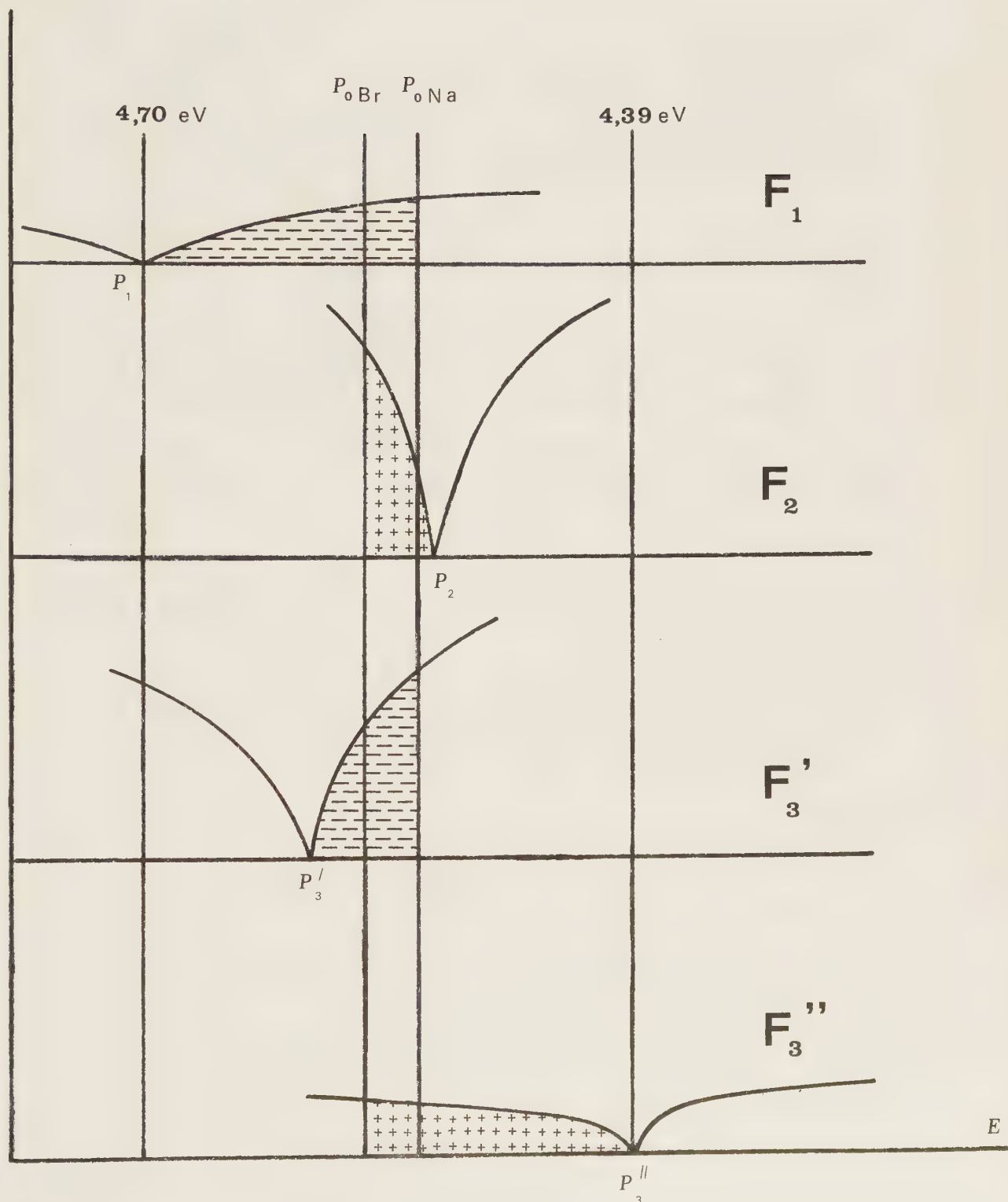


Fig. 19 - Disposition relative des bandes de valence et de conduction pour les quatre types de feuillets carbonés.

a) Cas du sodium

La valeur de $M_{o Na}$ n'est pas connue mais $M_{o Na}$ étant supposé constant, la valeur des Q_i est en rapport direct avec le nombre d'électrons M_i cédés par chaque couche F_i . ($Q_i = \frac{M_i}{M_{o Na}}$)

M_i est représenté par la surface limitée par P_i et $P_{o Na}$ sur les figures 12 et 13, page 57 et page 58.

Le fait que Q'_3 soit supérieur à Q_1 alors que la distance $P_1 - P_{o Na}$ est supérieure à $P'_3 - P_{o Na}$ nécessite que les densités d'états $N(E)$ soient plus faibles pour les couches F_1 que pour les couches F'_3 . Autrement dit, la bande de conduction est étalée dans le cas des couches F_1 et plus étroite dans le cas de F'_3 (fig. 19).

b) Cas du brome

Un raisonnement analogue permet de comparer entre eux les coefficients R_i .

$R_2 > R''_3$ indique que les densités d'états sont plus élevées pour les couches F_2 que pour les couches F''_3 (fig. 19).

c) Discussion

Voyons s'il est possible de comparer les valeurs absolues des coefficients Q_i et R_i d'une même couche F_i .

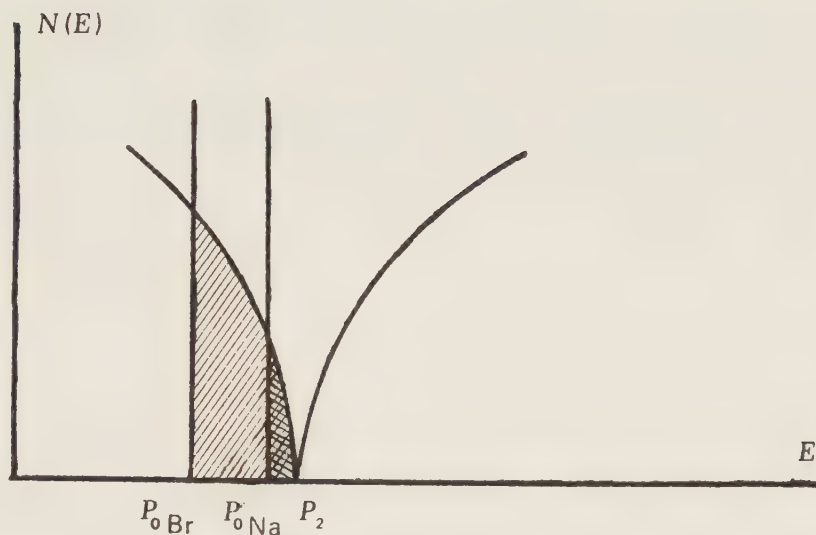


Fig. 20

Considérons sur le schéma de la figure 20 les surfaces comprises entre P_2 et $P_0 Na$ et P_2 et $P_0 Br$ (hachurées différemment sur la figure). Elles représentent le nombre d'électrons cédés par une couche F_2 dans l'insertion de sodium et dans l'insertion de brome. Le rapport de ces surfaces est comparable au rapport

$$\left| \frac{Q_2}{R_2} \right| = \frac{0,200}{1,445}$$

Il est possible de faire des constatations analogues pour les bandes des couches F'_3 et F''_3 et les rapports $\frac{Q_i}{R_i}$ correspondant. Ces observations laisseraient supposer que $M_{O Br}$ et $M_{O Na}$ sont du même ordre de grandeur.

Or dans le cas des couches F_1 , le rapport $\frac{Q_1}{R_1}$ est inverse du rapport des surfaces correspondantes*. Il semble donc qu'une interprétation trop poussée risque d'être imprudente et que la comparaison des valeurs absolues de Q_i et R_i ne permet pas d'estimer le rapport $\frac{M_{O\ Br}}{M_{O\ Na}}$

°
° °

Les quatre types de feuillets présents dans un carbone hétérogène sont caractérisés par un niveau de Fermi propre. Les feuillets dont les niveaux de Fermi sont bas (F_1, F'_3) sont accepteurs d'électrons, les feuillets dont le niveau de Fermi est plus élevé (F_2, F''_3) sont donneurs d'électrons. Lorsque ces quatre types de feuillets sont en présence dans un empilement, il s'établit un niveau de Fermi moyen par échange électronique entre les feuillets. Les formes structurales dont les densités d'états sont les plus faibles sont F_1 et F''_3 , celles dont les densités d'états sont les plus fortes sont F_2 et F'_3 .

°
° °

* Il est possible que cette contradiction résulte d'une valeur excessive attribuée à R_1 . En effet, dans la détermination des coefficients R_i , celle de R_1 est la plus imprécise : les carbones qui insèrent le brome ($\varphi_{Br} > 0$) sont pauvres en couches F_1 en sorte que dans toutes les relations

$$\varphi_{Br} = A_1 R_1 + A_2 R_2 + A'_3 R'_3 + A''_3 R''_3,$$

R_1 est multiplié par un facteur A_1 faible.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pu atteindre le nombre d'électrons M_o échangés par le réactif.

Ce nombre peut être atteint dans la réaction d'insertion de l'acide sulfurique dont l'étude nous a semblé nécessaire pour préciser les densités d'états des quatre formes structurales.

C - Insertion de l'acide sulfurique

A la différence du brome et du sodium qui sont des réactifs critiques, l'acide sulfurique forme des complexes d'insertion avec tous les carbones graphitables (38). Cependant l'insertion n'a pas lieu spontanément; pour qu'elle ait lieu, il faut prélever des électrons au solide par une oxydation auxiliaire, chimique ou anodique.

Nous avons effectué une première étude de ces complexes en utilisant le bichromate de potassium comme oxydant (39). Cette étude montre que les complexes formés sont toujours de stade 1 ($\varphi = 1$). Les diagrammes de rayons X indiquent un écartement caractéristique et constant de 8 Å entre les feuillets carbonés. L'insertion ayant lieu, quelle que soit la composition du carbone, on peut en déduire que le niveau P_0 caractéristique du réactif (acide sulfurique + oxydant) est très au-dessous des potentiels d'extraction P_i des différentes formes structurales (fig. 21). Dans ce cas, quelque soit P_i , toutes les couches jouent le rôle de donneurs d'électrons.



Fig. 21

Elles se différencient cependant par le nombre d'électrons M_i cédés dans la réaction. Or, comme le nombre de couches insérées est maximum et constant ($\varphi = 1$), l'ionisation des couches sulfuriques est alors variable suivant la composition du carbone*.

* Rappelons que dans le cas du sodium et du brome, nous avons admis que l'état d'ionisation de la couche insérée était constante (M_{Na} et M_{Br}), et que la variation dans l'échange électronique se traduisait par la variation du nombre de couches insérées (variation de φ).

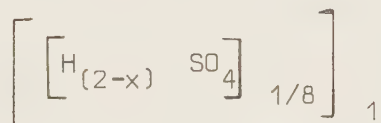
Le nombre d'électrons cédés par chaque couche peut se déduire de l'ionisation moyenne mesurée par la quantité d'oxydant utilisé dans la réaction. En outre, P_o étant situé beaucoup plus bas que dans le cas du sodium et du brome, l'aptitude de chaque type de couche à céder des électrons peut nous permettre de comparer les densités d'états des bandes de valence de chaque forme structurale. Le réactif oxydant n'étant plus critique, on peut admettre que les différences entre les potentiels P_i (caractéristiques de chaque type de couche) jouent un rôle négligeable.

1) Description des complexes

Dans les complexes obtenus avec le graphite, les groupes sulfuriques forment un réseau de surstructure (25) et leur position est la même que celle des atomes de potassium dans les complexes obtenus avec ce métal $\delta = \frac{1}{8}$ (fig. 5a). En effet les diagrammes de rayons X montrent dans le cas du graphite des raies dues à la contribution de l'acide sulfurique seul. Dans les complexes obtenus à partir des carbones graphitables nous n'avons jamais observé de bandes dues à la contribution des couches sulfuriques. Ceci indique que les groupes sulfuriques insérés sont désordonnés.

Cependant, on peut montrer que δ est encore égal à $\frac{1}{8}$. En effet, l'insertion de l'acide sulfurique entre les feuillets graphitiques conduit à un écartement de 8 Å entre chaque feuillet carboné. Or, on n'observe jamais la réflexion (001) correspondant à cet écartement. Ceci vient de ce que la densité électronique de couches sulfuriques est voisine de celle des couches carbonées (150 et 143) lorsque $\delta = \frac{1}{8}$. Le fait que la réflexion (001) n'apparaisse jamais dans les complexes formés avec les carbones graphitables indique donc que δ est égal à $\frac{1}{8}$ pour tous ces complexes.

Comme pour les autres complexes d'insertions (brome, etc.) les couches insérées sont toujours ionisées. L'ionisation se traduit, dans le cas de l'acide sulfurique, par une perte partielle de protons des molécules insérées, en sorte que la formule des complexes doit s'écrire :



x représente le déficit moyen de proton par molécule sulfurique insérée.

Le complexe formé étant électriquement neutre, le déficit de protons est égal au nombre d'électrons prélevés sur le carbone par l'oxydation auxiliaire. Ce nombre peut être donné par la mesure de l'oxydant consommé dans la réaction d'insertion.

Dans le cas du graphite, on observe que $x = \frac{1}{3}$.

Puisque la densité des couches insérées est d'un groupe sulfate pour 8 atomes de carbone pour tous les complexes on peut exprimer l'ionisation de ces couches par

$M_o = \frac{x}{8}$ où M_o est le nombre moyen d'électrons cédés par un atome de carbone.

Nous avons déterminé M_o dans les complexes formés avec des carbones de composition structurale variable indiquée dans le tableau 5

2) Méthode expérimentale

a) Choix de l'oxydant

Les principaux résultats ($\psi = 1$ et $\delta = \frac{1}{8}$) énoncés dans les paragraphes précédents ont été obtenus en utilisant le bichromate de

potassium comme oxydant. Cette étude nous a également conduit à admettre que l'ionisation des couches sulfuriques varie en fonction de la température de traitement du carbone graphitable. Cependant l'utilisation du bichromate de potassium ne permet pas de mesurer avec précision M_o pour ces différents complexes. En effet, l'insertion est accompagnée d'un phénomène *secondaire* d'oxydation (la transformation d'une très faible partie de carbone en CO_2).

Les deux processus d'oxydation (insertion et phénomène secondaire) ne peuvent pas être différenciés car les vitesses de ces deux réactions varient pour les différents carbones de la série étudiée. Par contre, si l'on utilise le bichromate d'argent, l'interprétation des résultats devient possible.

b) Mode opératoire

Pour chaque carbone, nous avons opéré de la façon suivante : plusieurs prises d'un même carbone en poudre, sont traitées par des quantités croissantes de bichromate d'argent en solution dans l'acide sulfurique concentré. En fin de réaction, on effectue un dosage de l'oxydant qui n'a pas réagi. On dispose ainsi pour chaque prise de deux données

- la quantité d'oxydant introduite pour la réaction *
- la quantité d'oxydant retirée après réaction.*

Si l'on porte graphiquement la quantité d'oxydant retirée en fonction de la quantité d'oxydant introduite, on s'aperçoit que les points correspondants sont parfaitement alignés sur une droite de pente $\tan \alpha$ (fig. 22 et 23) qui coupe l'axe des abscisses en un point B.

Dans le cas du carbone 1000°C et du graphite (fig. 22), la droite

* exprimée en milliéquivalents (me) par gramme de carbone.

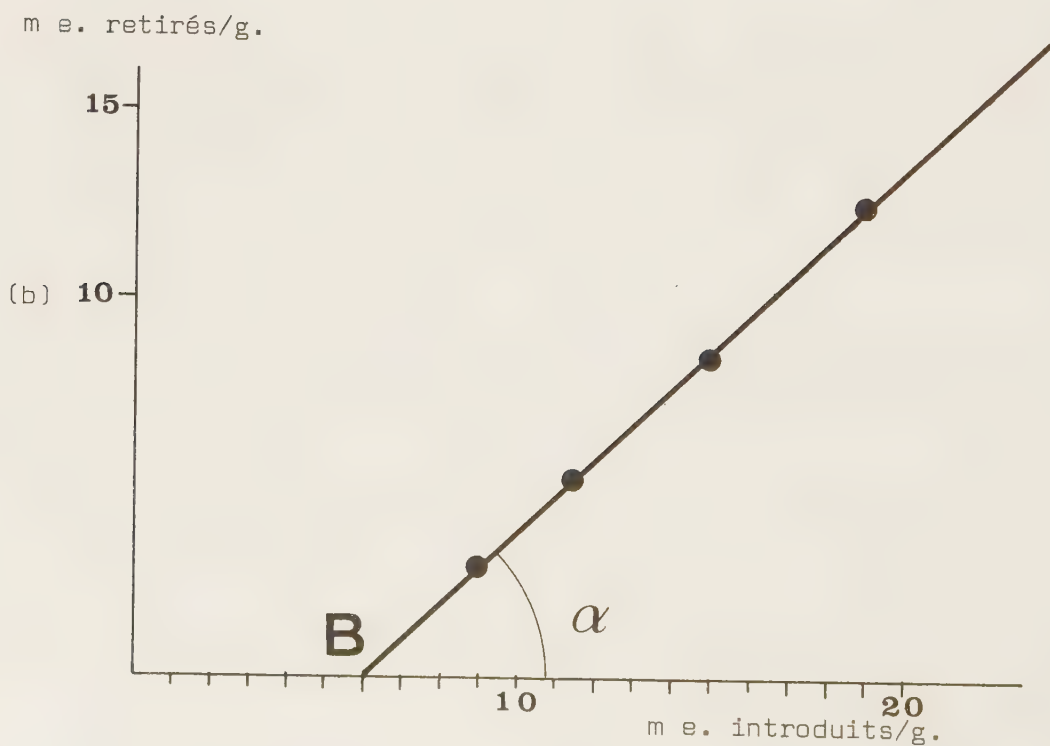
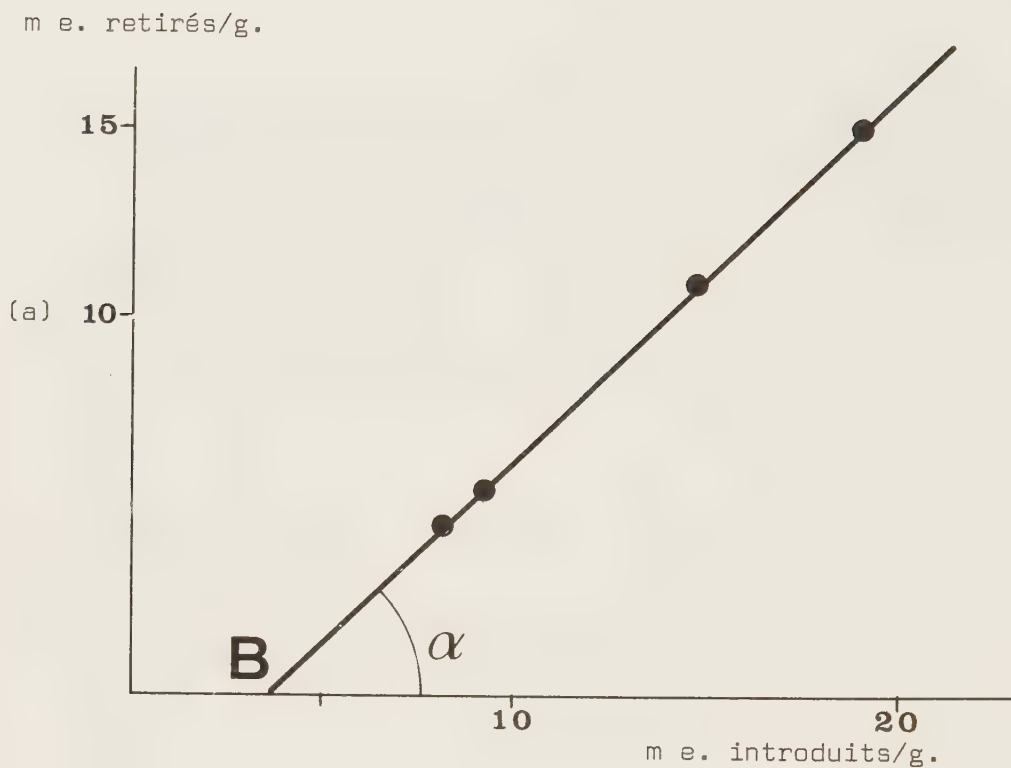


Fig. 22 - Construction expérimentale permettant de déterminer la quantité d'oxydant consommé (B) lors de l'insertion de l'acide sulfurique : a) dans le graphite; b) dans un carbone traité à 1000°C.

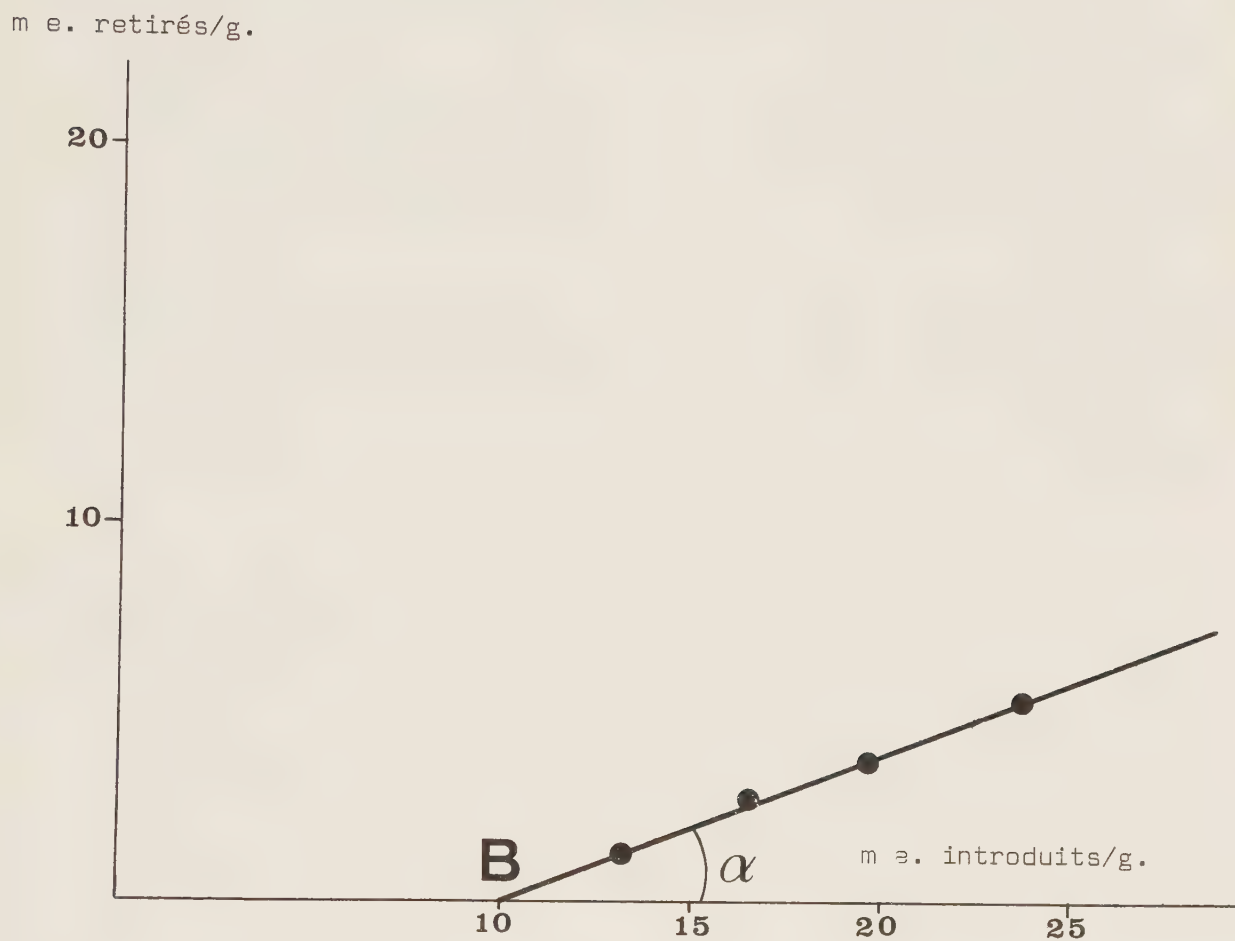


Fig. 2? - Construction expérimentale permettant de déterminer la quantité d'oxydant consommée (B) lors de l'insertion de l'acide sulfurique dans un carbone traité à 2.100°C.

obtenue a une pente égale à 1 et un seul essai suffirait pour déterminer, par différence, la quantité d'oxydant utilisée pour obtenir l'insertion.

Pour tous les autres carbones (fig. 23 par exemple), la droite obtenue a une pente inférieure à 1, ce qui indique une oxydation secondaire variable avec la concentration*.

Le fait que l'on obtienne dans tous les cas une droite ne passant pas par l'origine, signifie que l'oxydation d'insertion est une réaction d'ordre 0 et que l'oxydation secondaire est une réaction du premier ordre. Dans le cas du bichromate de potassium, les deux réactions sont lentes et assez difficiles à séparer.

Par contre, en utilisant le bichromate d'argent on constate que l'oxydation d'insertion est toujours d'ordre 0 mais devient rapide alors que l'oxydation secondaire, toujours du premier ordre reste lente. Dans ce cas, notre méthode permet de séparer les deux réactions et l'abscisse de B (extrapolation de la droite) correspond bien à la quantité d'électrons cédés par le carbone; elle indique la quantité d'oxydant qui devrait être introduite pour obtenir une concentration en oxydant nulle en fin d'insertion (pas d'oxydation secondaire en ce point). L'extrapolation au point B, pour tous les carbones de la série nous a permis de déterminer l'ionisation moyenne M des couches carbonées. Puisque $\varphi = 1$, l'ionisation moyenne des couches sulfuriques insérées est égale, en valeur absolue, à M . Cette couche contenant un groupe SO_4 pour 8 atomes de carbone ($\delta = \frac{1}{8}$), le déficit moyen en protons x d'une molécule insérée est égal à $8M$.

* Nous avons vérifié que cette oxydation correspondait bien à une transformation lente d'une fraction de carbone en CO_2 .

3) Résultats expérimentaux et discussion

Nous avons porté sur la figure 24 le nombre moyen M d'électrons cédés par *atome de carbone* en fonction de la température de traitement des échantillons. La figure 25 représente la variation de M en fonction du taux de graphitisation du carbone traité. Les points correspondent aux résultats expérimentaux. A la différence de l'étude de l'insertion du sodium ou du brome où l'on avait étudié l'évolution de la fréquence ν (concentration en couches insérées), nous pouvons suivre dans ce cas l'ionisation moyenne des couches sulfuriques insérées.

Si M_i représente le nombre d'électrons cédés (pour 1 atome de carbone) par une couche F_i , l'expression :

$$M = A_1 M_1 + A_2 M_2 + A'_3 M'_3 + A''_3 M''_3 ,$$

donne l'ionisation dans un carbone où chaque couche F_i est présente en proportion A_i

Nous avons déterminé les coefficients M_i de cette équation de la même manière que nous l'avons fait pour les coefficients Q_i et R_i (voir p. 62). Les valeurs donnant le meilleur accord avec les données expérimentales sont :

$$\begin{array}{ll} M_1 = 0,09 & M'_3 = 0,15_6 \\ M_2 = 0,15_6 & M''_3 = 0,04 \end{array}$$

La courbe continue des figures 24 et 25 est calculée à l'aide de ces coefficients*.

* On constate que le point correspondant au carbone traité à 1000°C est très éloigné de cette courbe. Cette anomalie sera discutée au chapitre III, page 104.

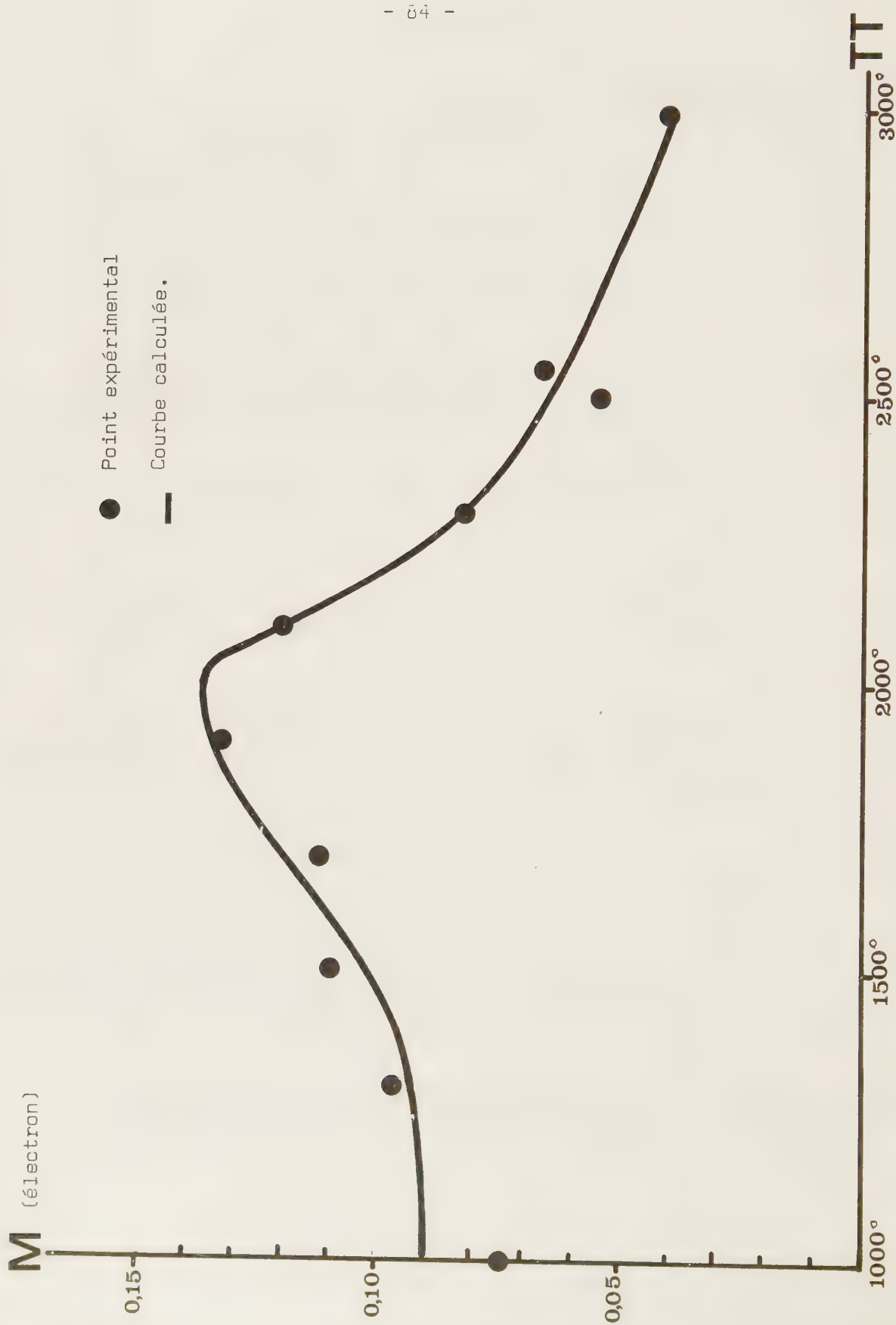


Fig. 24 - Nombre moyen (M) d'électrons cédés par un atome de carbone en fonction de la température de traitement (en °C). (TT).

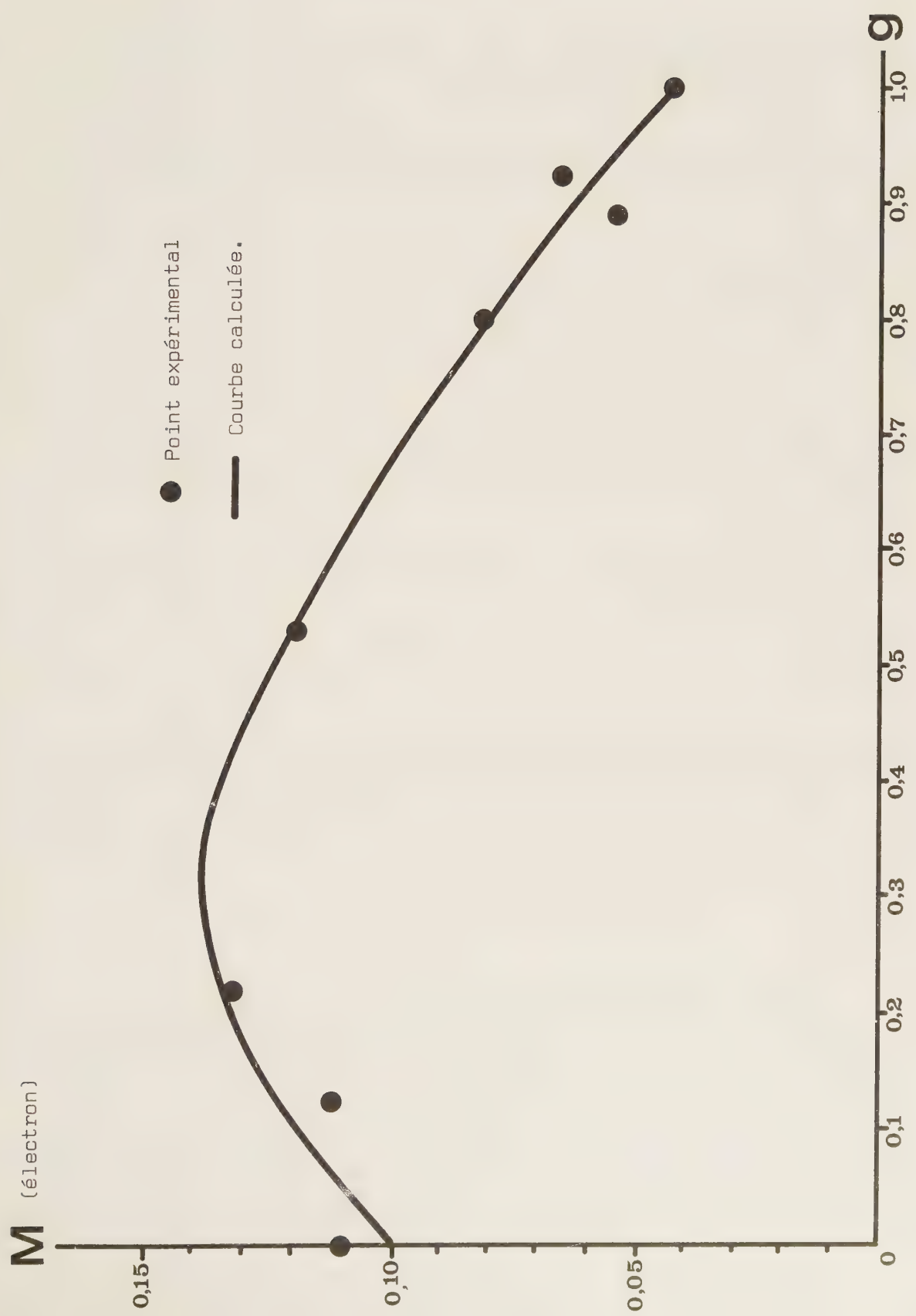


Fig. 25 - Nombre moyen (M) d'électrons cédés par un atome de carbone en fonction du taux de graphitisation.

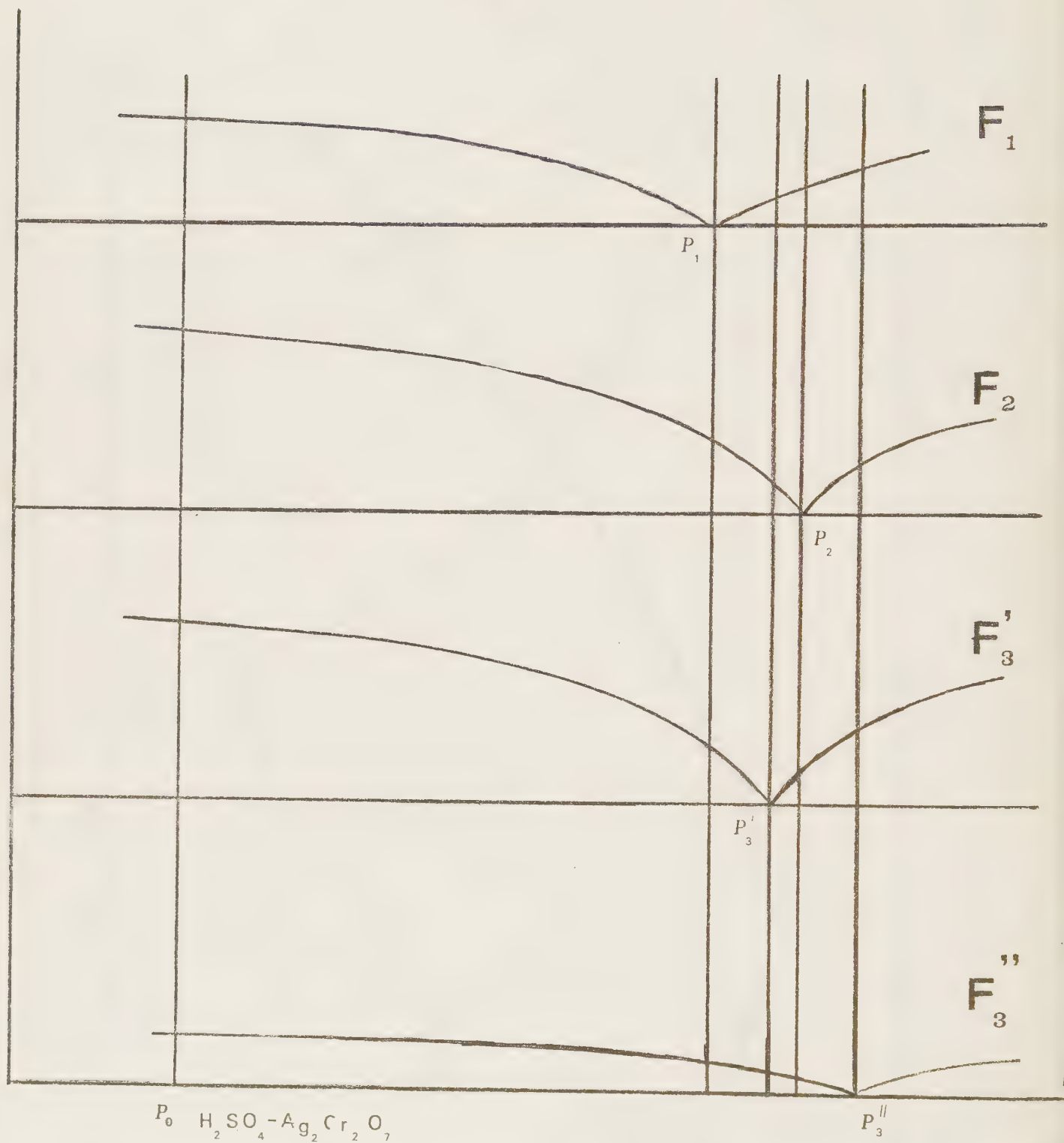


Fig. 26 - Densité d'états en fonction de l'énergie pour les quatre formes structurales.

On remarque que les quatre coefficients sont tous positifs, ce qui confirme que dans l'insertion sulfurique, toutes les couches se comportent en donneurs d'électrons. Les valeurs de M_2 et M_3' sont exceptionnellement élevées et indiquent que les couches F_2 et F_3' cèdent beaucoup plus d'électrons que les autres formes de couches.

Comme dans le cas de l'acide sulfurique, P_0 est très éloigné des différents P_i , la quantité totale d'électrons M_i échangée permet d'estimer approximativement la densité *moyenne* d'états dans les bandes de valence de chaque type de couche carbonée.

Les couches F_2 et F_3' doivent donc avoir des densités d'états dans la bande de valence plus élevée que les couches F_1 et F_3'' , comme cela est représenté sur la figure 26.

Cette disposition avait été suggérée par l'étude de l'insertion du sodium et du brome.



La finesse relative des bandes de valence des formes structurales F_2 et F_3' et l'étalement de celles des formes F_1 et F_3'' semblent donc confirmés par l'étude de l'insertion de l'acide sulfurique.

CHAPITRE III

RETENTION

La désorption des couches insérées est facile et complète dans les complexes de type N (complexes obtenus par insertion de métaux alcalins).

Par contre, dans les complexes de type P, la désorption *complète* du réactif inséré est parfois difficile, et le plus souvent impossible.

Il y a réétention d'une partie du réactif inséré.

Dans les complexes de type N, le carbone prélève des électrons au métal alcalin et les lui restitue intégralement lors de la désorption. Par contre, lorsque le carbone donne ses électrons pour former des complexes de type P, il ne les reprend pas en totalité au cours de la réduction.

Nous étudierons dans ce chapitre la rétention dans les complexes de type P (brome et acide sulfurique) étudiés dans le chapitre précédent. En effet, les phénomènes de rétention sont particulièrement importants dans le cas des carbones partiellement graphités.

A - Brome

Si nous nous reportons à la figure 6, page 24 , nous observons une hystérèse très marquée sur l'isotherme de sorption du brome dans le graphite. Du fait de cette hystérèse, il reste une certaine quantité de brome dans le graphite lorsque la pression relative p/p_0 est nulle. On peut considérer que la désorption en ce point est encore inachevée.

En effet, la vitesse de diffusion du brome vers l'extérieur du solide est lente et dépend en grande partie des dimensions des cristallites.

Ainsi, en opérant sur un cristal unique, la quantité de brome retenu dans un complexe placé sous vide, représente la moitié des couches (Br 1/7) sorbées ($\psi = \frac{1}{4}$) (27). Cette quantité est beaucoup plus faible lorsqu'on opère sur des graphites polycristallins.

Si l'on élève la température, on observe jusqu'à 300°C le départ d'une partie de ce brome fixé. A partir de 350°C, bien qu'il reste encore des quantités notables de brome, on n'observe plus de désorption, même en élevant la température au-dessus de 1000°C.* Ce domaine de palier (entre 300° et 1000°C) correspond au phénomène de *réten-tion ferme* que nous devons distinguer du retard à la désorption observé à la température ordinaire.

1) Structure des complexes de rétention

De nombreux auteurs considèrent que le réactif fixé dans les complexes de rétention ou complexes résiduels est retenu sur des défauts ponctuels isolés.

* L'extraction du brome qui peut être obtenu par chauffage au-dessus de 1200°C n'est plus un phénomène de désorption tel que nous l'avons envisagé jusqu'ici. En effet, on observe alors l'expulsion de dérivés bromés du carbone indiquant qu'il se produit alors une altération de l'édifice cristallin.

Cette interprétation est à rejeter dans le cas des complexes résiduels de brome. En effet, Maire et Méring (7) ont mis en évidence sur les diagrammes de rayons X de ces complexes la présence de bandes de diffraction caractéristiques de couches entières de brome de densité $\delta = \frac{1}{7}$. La désorption à partir de l'équilibre dans la pression saturante peut être décrite de la façon suivante.

- α) Lorsque la pression de brome décroît un nombre de plus en plus grand de couches subissent la transformation structurale



- β) Lorsque toutes les couches de brome sont de type $\left[\text{Br}_{1/7} \right]$, et que la pression de brome continue à décroître, l'élimination du réactif s'effectue par *couches entières* (décroissance de ψ).

- γ) Lorsque l'on soumet l'échantillon ainsi désorbé à un chauffage à 350°C sous vide, ψ décroît encore et atteint une valeur limite, au bout de 24 heures. Cette valeur limite ψ_r caractérise le complexe de rétention. Les couches de brome retenu fermement ont la même structure que celle existant dans le complexe $\left[\text{Br}_{1/7} \right]_{1/2}$ du graphite mais sont en nombre beaucoup plus faible.

2) Mode opératoire

Les échantillons de carbone, préalablement pesés sont placés dans la vapeur saturante de brome, à température ordinaire durant 48 heures. Lorsque le complexe est ainsi formé, on abaisse progressivement la pression de vapeur de brome et l'on poursuit la désorption en plaçant les échantillons sous vide. Dans ces conditions, la majeure partie du brome est alors extraite et on achève la désorption par un traitement sous vide à 400°C pendant 24 heures qui permet d'obtenir le complexe

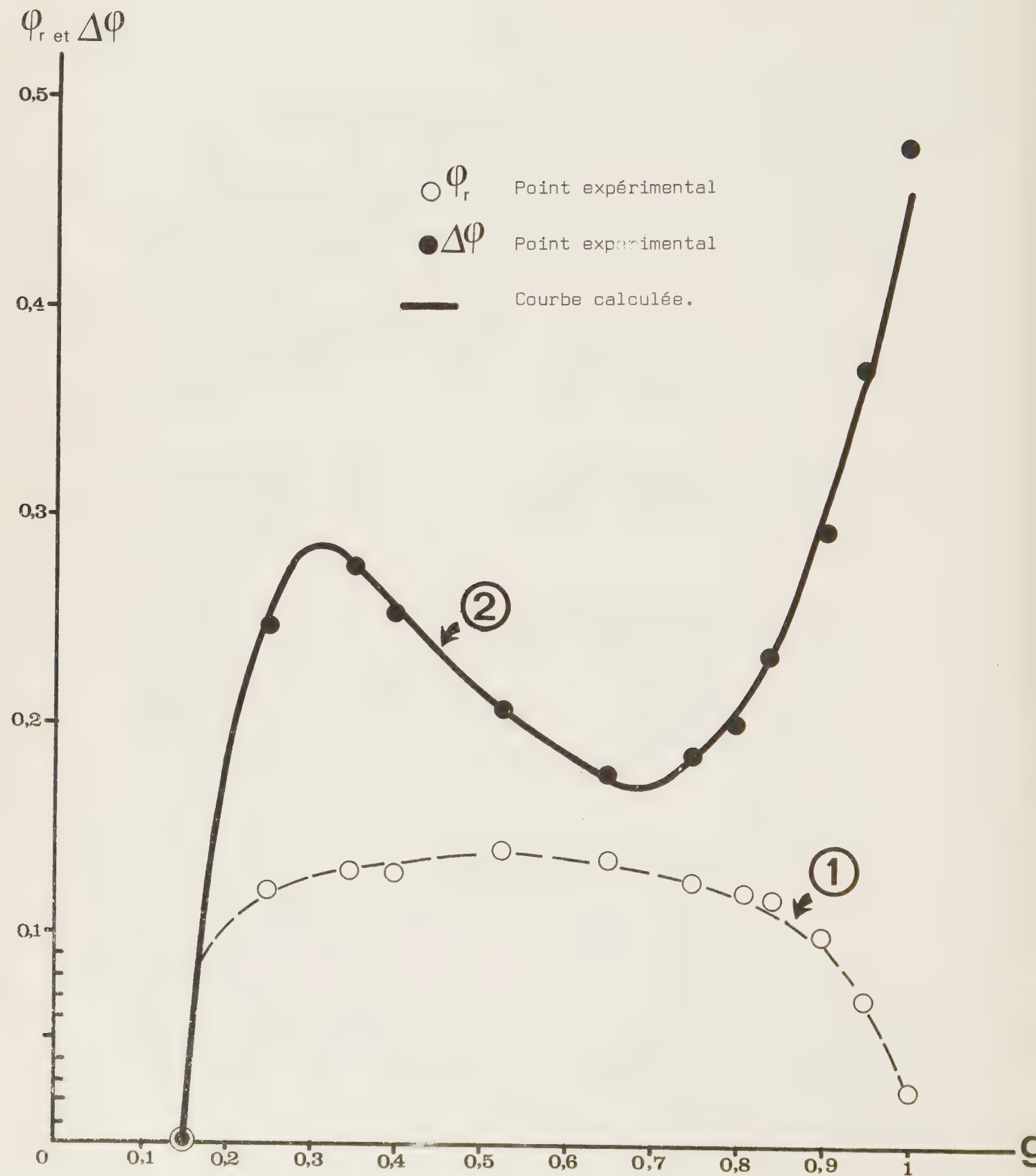


Fig. 27 - Concentration en couches de brome résiduelles (ϕ_r , courbe 1) et variation de la concentration des couches insérées au cours de la désorption ($\Delta\phi$, courbe 2) en fonction du taux de graphitisation.

de rétention suivant le processus décrit au paragraphe précédent. Le taux de brome résiduel est déterminé par pesée des échantillons traités. La rétention ayant lieu par couches entières, nous avons exprimé celle-ci par la fréquence moyenne de couches résiduelles (φ_r).

3) Résultats et discussion

Nous avons déterminé φ_r pour les différents carbones graphitables de la série étudiée. La variation de φ_r en fonction de g est portée sur la courbe (1) figure 27. On voit sur cette courbe (1) que la rétention est maximum pour un carbone dont le taux de graphitisation est voisin de 0,5.

La décroissance du nombre de couches $\left[Br_{1/7} \right]$ au cours de la désorption peut s'exprimer par la différence $\Delta \varphi$ entre la fréquence maximum φ de ces couches dans le complexe d'insertion (fig. 16) et leur fréquence φ_r dans le complexe résiduel. Nous avons porté sur la courbe 2 de la figure 27 les valeurs de $\Delta \varphi$ en fonction de g pour les différents carbones étudiés. La courbe 2 est la courbe de *désorption*.

Nous avons vu que la sorption du brome correspond à une oxydation c'est-à-dire au passage d'électrons de la couche carbonée au brome inséré. Inversement nous pouvons considérer la désorption du brome comme une réduction thermique du complexe, c'est-à-dire comme un retour des électrons du brome vers le carbone.

Il est possible d'envisager dans cet échange électronique la contribution des différentes formes structurales F_i et d'exprimer $\Delta \varphi$, de la même manière que nous l'avons fait pour la fonction Br , par la relation linéaire :

$$\Delta \varphi = A_1 r_1 + A_2 r_2 + A'_3 r'_3 + A''_3 r''_3 ,$$

où r_i représente le rapport du nombre d'électrons reçu pendant la désorption par une couche F_i au nombre $M_{O Br}$.

Nous avons recherché, comme dans les exemples précédents, les valeurs de r_i conduisant au meilleur accord avec l'expérience. Sur la fig. 27 courbe 2, nous avons représenté en trait continu, la variation de $\Delta \varphi$ lorsqu'on donne aux coefficients r_i les valeurs indiquées dans le tableau 9. Sur le même tableau, nous avons rappelé les valeurs des coefficients R_i relatifs au phénomène d'insertion.

TABLEAU 9

Désorption	Insertion
$r_1 = - 0,850$	$R_1 = - 0,864$
$r_2 = + 1,420$	$R_2 = + 1,445$
$r'_3 = - 0,425$	$R'_3 = - 0,170$
$r''_3 = + 0,450$	$R''_3 = + 0,500$

L'accord entre la courbe calculée (courbe 2) et les points expérimentaux est satisfaisant.

Il faut remarquer que pour chaque type de couche F_i les coefficients r_i et R_i sont de même signe. Ce signe n'a pas la même signification dans les deux cas : comme la désorption équivaut à une réduction, le signe négatif de r_1 et de r'_3 signifie que les feuillets F_1 et F'_3 qui se comportaient comme accepteurs lors de l'insertion interviennent en donneurs dans la désorption. De même le signe positif de r_2 et r''_3 signifie que les feuillets F_2 et F''_3 interviennent comme accepteurs dans la désorption.

Si la désorption était totale on devrait avoir l'égalité

$$r_i = R_i$$

C'est effectivement ce que l'on observe pour les feuillets F_1 et F_2 . Les couches F_1 restituent à l'ensemble du système la totalité des électrons qu'elles ont captés lors de l'insertion. De même, les couches F_2 reprennent la quasi-totalité des électrons qu'elles ont cédés dans l'insertion.

On peut affirmer que ces deux formes structurales ne participent pas au phénomène de rétention.

La contribution d'un feuillet F_i au phénomène de rétention se traduit par l'inégalité

$$r_i < R_i$$

Cette inégalité s'observe (assez faiblement) pour les couches F_3 . On peut dire que les couches de ce type ne reprennent pas 10% environ des électrons cédés au brome lors de l'insertion. Effectivement, le graphite naturel polycristallin retient en moyenne 10% des couches $\left[\text{Br}_{1/7} \right]$ sorbées.

Cependant le rôle prédominant dans le phénomène de rétention appartient aux couches F_3' .

En effet, les feuillets F_3' interviennent comme accepteurs faibles lors de l'insertion mais ils se manifestent comme donneurs intenses dans la désorption; ils cèdent au système 2,5 fois plus d'électrons qu'ils n'en ont accepté à l'insertion.

Ce fait est difficile à expliquer. Il faut retenir de cette étude que les couches F'_3 sont responsables en majeure partie de la rétention du brome et que cette rétention doit être attribuée à l'impossibilité de réaliser thermiquement la neutralisation complète des couches de brome (neutralisation nécessaire à leur désorption) par suite de l'afflux d'électrons provenant des feuillets F'_3 .

B - Acide sulfurique

Nous avons suivi l'insertion de brome en étudiant les variations de φ , fréquence des couches insérées, seule grandeur accessible à l'expérience directe. Les phénomènes de rétention du brome ont été étudiés en suivant le processus inverse qu'est la décroissance de φ par désorption thermique.

Pour étudier les phénomènes de rétention dans l'acide sulfurique, il est logique d'opérer par un processus symétrique de celui qui a été utilisé pour l'insertion : comme on peut suivre l'insertion par la mesure de l'oxydant nécessaire pour prélever des électrons au carbone, on peut mesurer dans la désorption la consommation de réducteur nécessaire pour atteindre le complexe résiduel.

1) Mode opératoire

Les échantillons qui ont été traités suivant le processus décrit au chapitre II, page 79 sont isolés de l'oxydant en excès par lavage à l'acide sulfurique concentré. Ils sont alors mis en présence d'un excès connu de sulfate ferreux, d'abord en solution sulfurique puis en solution aqueuse (38). On dose alors le sulfate ferreux qui n'a pas réagi et l'on obtient par différence la quantité de réducteur utilisé dans la désorption. Cette valeur permet de déterminer directement le nombre moyen d'électrons repris par atome de carbone, c'est-à-dire d'atteindre ΔM , différence entre l'ionisation moyenne M du carbone dans le complexe d'insertion et l'ionisation moyenne M_r dans le complexe de rétention. La mesure de ΔM pour un carbone dont M est connu (voir chapitre II, page 83) permet de déterminer l'ionisation résiduelle M_r du complexe.

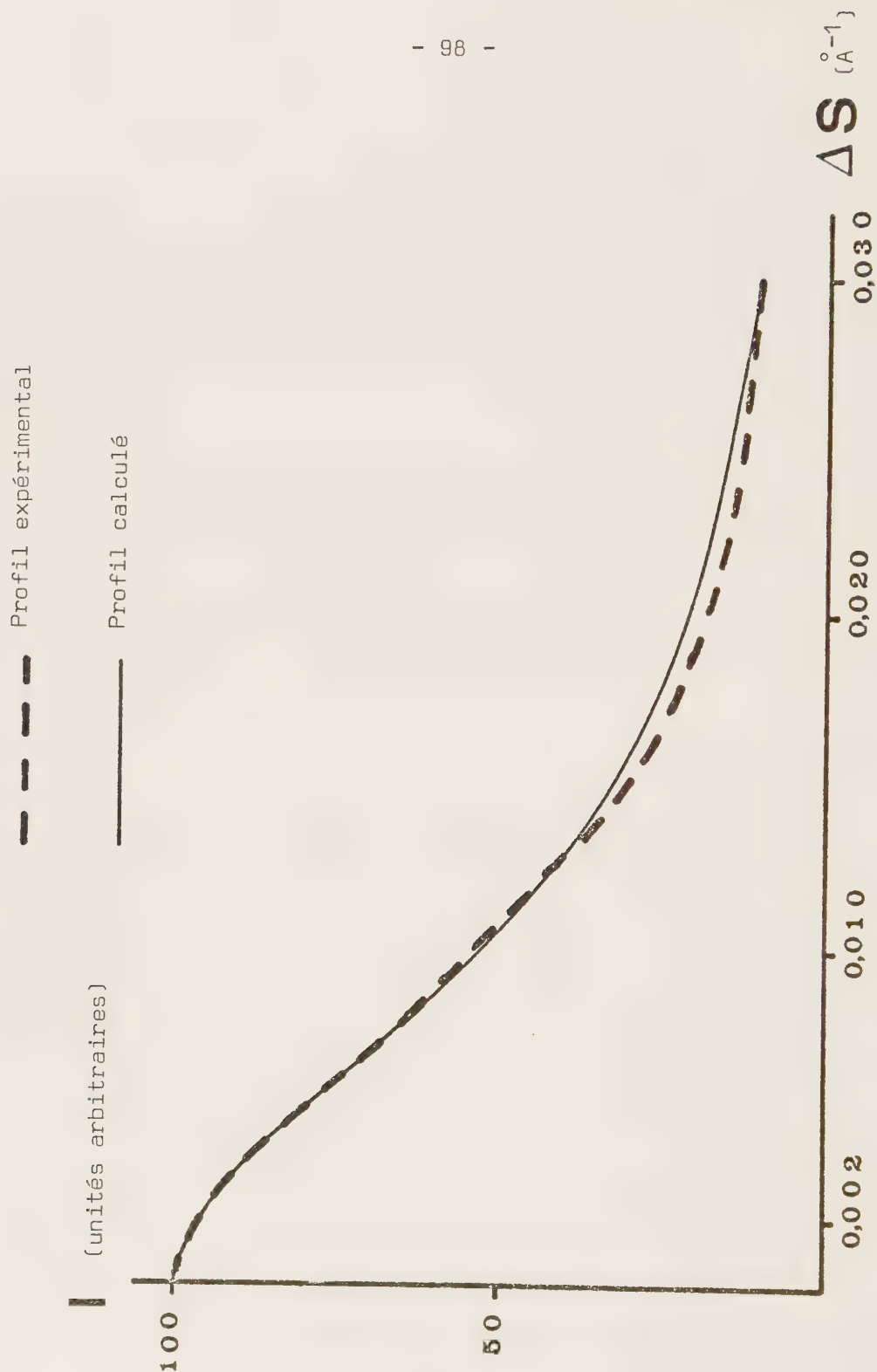


Fig. 28 - Profils expérimental et calculé de la réflexion (002) dans le cas d'un complexe résiduel sulfurique d'un carbone traité à 2.000°C.

2) Structure des complexes résiduels

- α) Nous avons vu, en étudiant les complexes d'insertion que les groupes sulfates ne sont pas suffisamment ordonnés dans le graphite artificiel et les carbones en cours de graphitisation pour que l'on observe sur les diagrammes de rayons X des bandes de diffraction caractéristiques. A fortiori, ces bandes n'existent pas sur les diagrammes des complexes de rétention et l'on ne peut rien conclure quant à la structure des couches résiduelles.
- β) L'espacement élémentaire (001) du complexe sulfurique initial est de 8 Å. Après réduction, il tombe invariablement à la valeur de d_{002} du carbone initial (de 3,35 à 3,44 Å). Or, un nombre restreint de couches sulfuriques d'épaisseur 4,65 Å persistant dans le complexe de rétention suffirait pour accroître cet espacement. Ce fait a conduit Hennig à conclure que l'acide sulfurique est fixé, dans le complexe de rétention sur les défauts et les plans de macle du réseau (16). Notre étude nous a permis de voir qu'il s'agit d'un phénomène différent.
- γ) En utilisant une chambre à focalisation de bonne résolution, nous avons pu faire l'observation suivante : les réflexions (002) reprennent effectivement, après la réduction les positions qu'elles occupent dans le carbone initial mais elles sont beaucoup plus diffuses que dans le carbone de départ. Elles sont aussi beaucoup plus diffuses que dans le complexe sulfurique non réduit. La figure 28 donne un exemple de ce phénomène, dans le cas du complexe résiduel obtenu sur un carbone traité à 2000°C. La courbe en pointillé donne le profil expérimental de la réflexion (002); en abscisse sont portées les valeurs de l'accroissement du vecteur de diffusion $\Delta S = S - S_{002} = \frac{2\Delta\theta}{\lambda}$.
- La courbe en trait plein représente le profil calculé en admet-

tant une distribution exponentielle des épaisseurs des cristallites (distribution de Laplace). Ce calcul a été effectué sur la base d'une valeur moyenne de 5 couches par empilement. On voit qu'il existe un accord satisfaisant entre la courbe expérimentale et la courbe calculée.

Comme les cristallites du même carbone contenaient avant l'insertion environ 70 couches, on constate que l'opération de réduction produit, au niveau des couches sulfuriques retenues un clivage des cristallites initiaux (en 14 fragments environ dans l'exemple précédent).

Il faut donc considérer la rétention, dans le cas de l'acide sulfurique comme un phénomène de surface et que la surface est *créée par la rétention elle-même* (clivage à l'endroit d'une couche retenue).

Le fait que le profil expérimental s'accorde assez bien avec le profil calculé sur la base de la statistique de Laplace, permet d'admettre que les nouvelles frontières (faces (001)) sont réparties au hasard, c'est-à-dire avec une probabilité constante. (Ainsi, dans l'exemple choisi plus haut, une couche carbonée élémentaire a une chance sur cinq de devenir une couche frontière).

Ces frontières étant créées par clivage à l'endroit des couches sulfuriques retenues, on peut en déduire que les couches retenues sont elles-mêmes réparties au hasard.

Cette étude montre qu'il existe une différence profonde entre les phénomènes de rétention de l'acide sulfurique et du brome puisque les couches retenues dans les complexes résiduels de brome ne produisent aucune destruction des cristallites.

3) Résultats et discussion

Pour chaque échantillon de carbone, nous disposons de deux valeurs :

- ΔM nombre moyen d'électrons repris par un atome de carbone au cours de la réduction,
- M_r ionisation moyenne par atome de carbone après *réduction*.

La figure 29 représente la variation de M_r en fonction de la température de traitement (courbe en pointillé et points expérimentaux).

La figure 30 représente la variation de ΔM en fonction de la température de traitement (points expérimentaux). Il est possible, comme nous l'avons fait pour les autres complexes, d'analyser le phénomène de réduction en envisageant la contribution des quatre types de feuillets.

Si un feuillet F_i , présent en proportion A_i reprend m_i électrons par atome de carbone de cette couche, le nombre moyen ΔM d'électrons repris par un atome de carbone du solide peut s'écrire

$$\Delta M = A_1 m_1 + A_2 m_2 + A'_3 m'_3 + A''_3 m''_3$$

Les valeurs de m_i qui conduisent au meilleur accord avec l'expérience sont portées dans le tableau 10.

Dans le même tableau, nous avons rappelé les coefficients M_i relatifs à l'insertion.

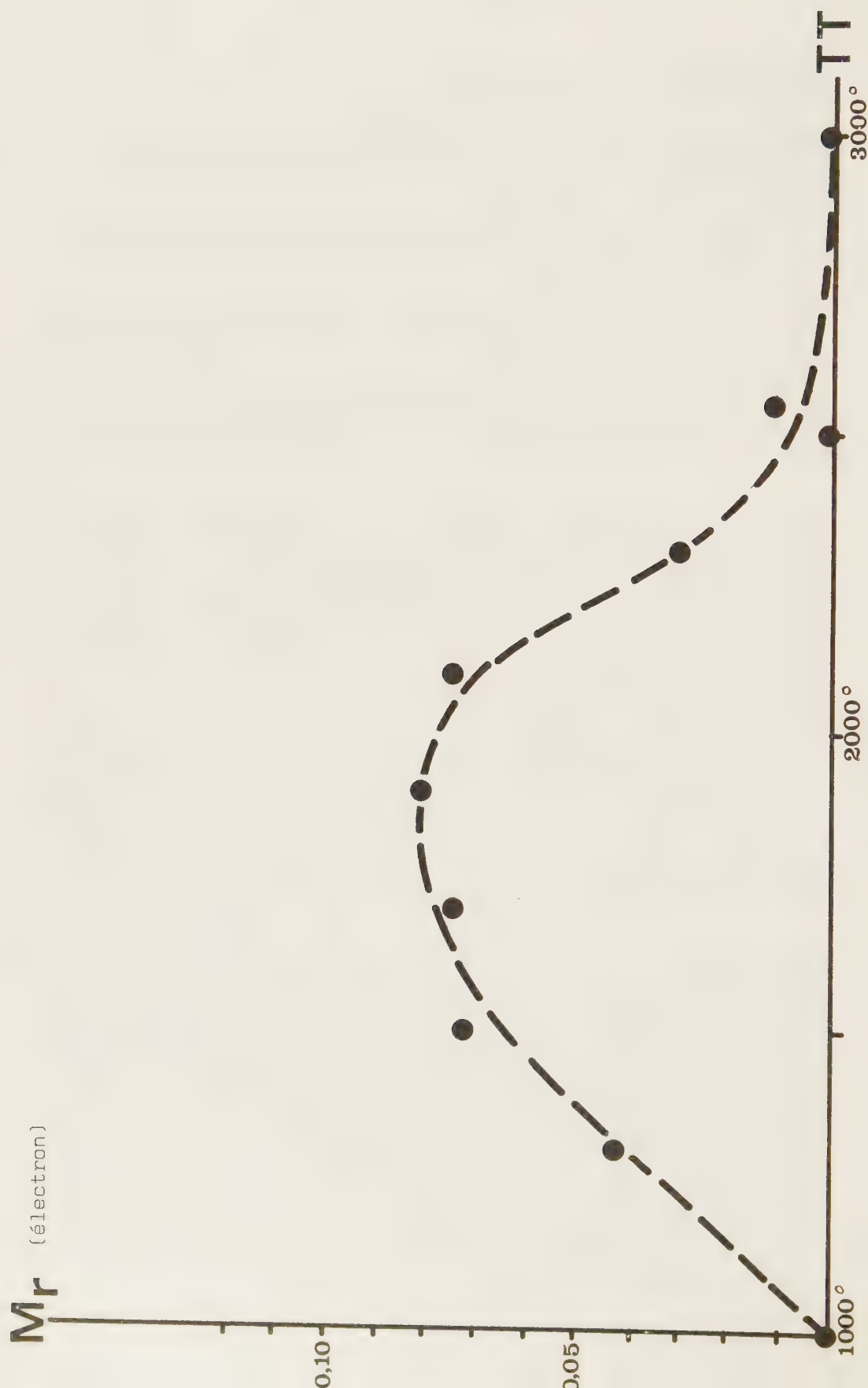


Fig. 29 - Ionisation résiduelle M_r en fonction de la température de traitement (en $^{\circ}\text{C}$).

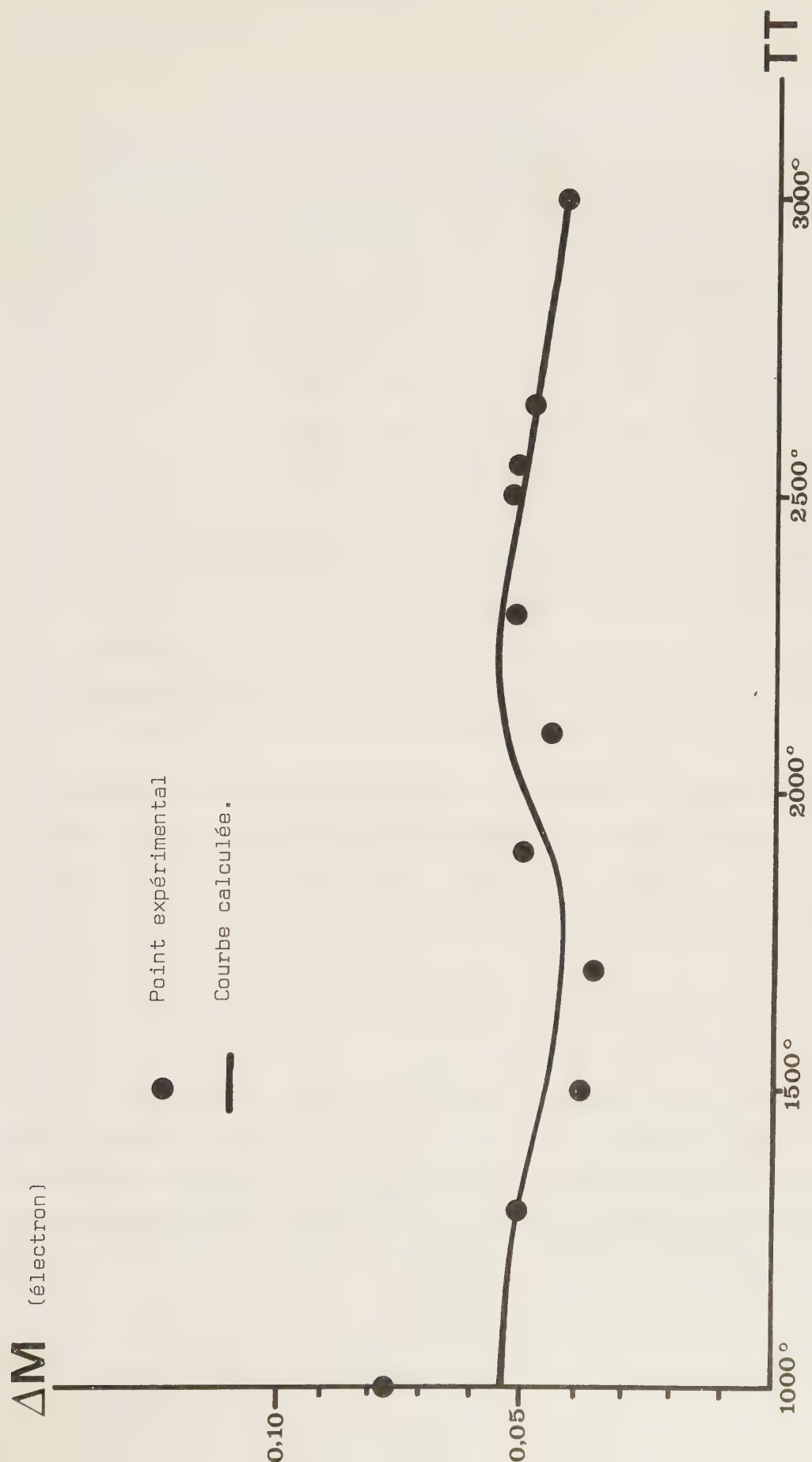


Fig. 30 - Nombre moyen d'électrons repris au cours de la désorption par un atome de carbone (Δn), en fonction de la température de traitement (en °C).

TABLEAU 10

Désorption	Insertion
$m_1 = 0,054$	$M_1 = 0,09$
$m_2 = 0,00$	$M_2 = 0,156$
$m'_3 = 0,084$	$M'_3 = 0,156$
$m''_3 = 0,04$	$M''_3 = 0,04$

La courbe continue de la figure 30 est calculée en utilisant les coefficients m_i donnés dans ce tableau.

On peut admettre qu'à l'exception du carbone traité à 1000°C, les écarts entre points expérimentaux et courbe calculée sont inférieurs aux erreurs d'expérience.

Il faut remarquer que dans le cas du carbone 1000°C (constitué uniquement de couches F_1 , le désaccord constaté entre point expérimental et courbe calculée dans le phénomène de désorption avait déjà été remarqué dans le phénomène d'insertion (voir p. 85). Si l'on cherche une meilleure interprétation des données de l'expérience, on est conduit à admettre que la forme F_1 évolue et n'atteint un état invariant (auquel correspondent les valeurs m_1 et M_1 qu'après traitement thermique à 1300°C - 1500°C. Remarquons que la forme initiale des couches F_1 (C 1000°) se caractérise par une absence de rétention ($M = m = 0,07_4$). Le cycle d'oxydation et de réduction dans l'acide sulfurique fait donc apparaître une évolution de la forme structurale F_1 au cours du traitement thermique entre 1000°C et 1500°C.

L'évolution de la forme structurale F_1 dans ce domaine de température a déjà été mise en évidence par Schiller (12) en étudiant par diffraction des rayons X les distorsions des différents types de feuillet. Schiller a montré, en effet, que, contrairement aux couches F_2 , F'_3 et F''_3 qui conservent un état constant au cours de la graphitisation, les couches F_1 subissent une élimination partielle de leurs distorsions entre 1000°C et 1500°C. L'état de distorsion ne devient constant que pour des températures de traitement supérieures à 1500°C. Ces distorsions évolutives sont certainement liées à une catégorie de défauts (non identifiés) présents dans les couches de type F_1 des carbones traités au-dessous de 1500°C. On peut penser que l'insertion sulfurique est sensible à ces défauts.

La comparaison des coefficients M_i (ionisation des couches F_i dans le complexe d'insertion) et m_i (décroissance de cette ionisation dans la désorption) permettent d'établir que :

Les couches de la forme F''_3 reprennent la totalité des électrons cédés lors de l'oxydation. Il n'y a pas de rétention dans le graphite.

Les couches des formes F_1 (après traitement à 1300°) et F'_3 ne reprennent qu'un peu plus de la moitié des électrons cédés à l'oxydant.

La forme F_2 refuse la totalité des électrons cédés au cours de l'insertion (oxydation).

Ainsi, l'ionisation des couches carbonées des complexes sulfuriques, forte dans les échantillons riches en F_2 et F'_3 reste en grande partie permanente et s'oppose à la désorption complète des couches sulfuriques fixées. Comme dans le cas du brome, ce défaut de réversibilité est encore assez difficile à expliquer.

Ce qu'il faut retenir de l'étude de la réduction des complexes sulfuriques c'est que les couches F_2 et F'_3 (les plus fortement ionisées lors de l'insertion) résistent à cette réduction et jouent un rôle prépondérant dans la rétention.

CONCLUSION

Avant d'exposer les conclusions générales de notre travail, nous devons souligner les réponses apportées à deux problèmes mal élucidés jusqu'à ce jour.

Le premier concerne l'interaction entre les carbones et le sodium. Le *graphite*, à peu près pur, ne réagit pas avec le sodium pur. Dans les carbones non graphités ou partiellement graphités, l'insertion du sodium est favorisée par la présence d'éléments structuraux accepteurs (couches F_1 et F'_3). L'affinité pour le sodium disparaît dans les carbones dont le taux de graphitisation g est supérieur à 0,65. Le taux de graphitisation des graphites industriels est supérieur à ce chiffre. Leur réactivité avec le sodium ne peut résulter que de la présence de défauts accepteurs (par exemple la contamination par le bore). La sensibilité au sodium des graphites nucléaires résulte nécessairement des dommages créés par l'irradiation aux neutrons.

Le deuxième problème est celui des "complexes résiduels" traités dans le chapitre III (Rétention). De nombreux auteurs considèrent les complexes résiduels comme résultat de la rétention des unités (atomes, ions, molécules) des réactifs accepteurs sur des défauts localisés de la structure. Nous croyons avoir montré (à la suite de Maire) qu'il s'agit de *couches* de même nature que les couches initialement insérées. La rétention de ces couches résulte de la présence dans le carbone des éléments structuraux qui s'opposent au retour de la totalité des électrons prélevés pendant l'insertion (éléments F_3 pour le brome, éléments F_2 et F'_3 pour l'acide sulfurique). Ainsi, la rétention des réactifs accepteurs est la propriété des carbones peu graphités. Le graphite retient très peu de brome, il ne retient pas l'acide sulfurique.

Pour caractériser l'ensemble de nos résultats, nous pouvons dire qu'ils apportent une nouvelle contribution à l'étude du mécanisme de la graphitisation. L'essentiel de ce mécanisme réside dans une succession de transformations soudaines de la couche carbonée initiale, passant par des états discrets F_1 , F_2 , F'_3 , F''_3 . Ces états diffèrent par la présence et la distribution des défauts structuraux. L'existence de ces états discrets a été d'abord suggérée (Maire) ensuite confirmée par la cinétique de la réaction de Simon (Oberlin), puis à nouveau confirmée par l'étude des distorsions structurales (Schiller). Mais il faut reconnaître que la réalité de cette suite de transformations se heurte encore à de nombreuses réticences : il est difficile de renoncer à la notion d'une évolution continue et homogène. Une preuve supplémentaire était donc très souhaitable. Nous croyons l'avoir apportée : il est impossible d'interpréter l'évolution des réactions et des réactivités lamellaires, que nous avons observées, sans faire appel à l'existence des quatre états discrets de la couche carbonée élémentaire.

Les quatre formes structurales de la couche carbonée diffèrent par leur structure électronique. C'est grâce à ces différences de structure électronique qu'a pu être apportée une nouvelle preuve de leur existence. En même temps, nous avons pu obtenir des renseignements sur la structure électronique de chaque type de couche, principalement sur les potentiels d'extraction P_i qui les caractérisent.

Les couches F_1 et F''_3 existent à l'état d'empilements homogènes (carbone de départ et graphite). Dans ce cas le potentiel d'extraction peut être mesuré par l'effet photoélectrique. Les mesures (Oberlin) ont montré que le niveau P_1 se situe à 0,30 eV au-dessous du niveau P''_3 . Notre travail a permis de situer P'_3 au voisinage de P_1 , et P_2 au voisinage de P''_3 . Cette estimation a été faite à l'aide

du brome et du sodium, deux réactifs critiques, très sensibles aux déplacements du niveau de Fermi. On explique ainsi la remarquable complémentarité des réactions avec le sodium et avec le brome.

L'étude de l'insertion du sodium a montré, en outre, que les éléments F_1 et F'_3 - qui favorisent cette réaction ne constituent pas les sièges de localisation des couches de sodium insérées. Les plans de sodium se répartissent de façon à peu près équidistante alors que les éléments "actifs" (F_1 et F'_3) sont répartis au hasard. Cela a conduit à envisager un échange électronique *global* entre l'ensemble de l'empilement et le réactif d'insertion. Dans cet échange, les couches carbonées F_1 et F'_3 jouent le rôle d'accepteurs collectifs.

Il est évident que - du fait des différences entre les niveaux P_i - le même échange doit s'opérer à l'intérieur de l'empilement, en l'absence de l'insertion. Il s'établit un potentiel d'extraction moyen $\bar{P}$, dont la variation au cours de la graphitisation explique les seuils de sorption du brome et du sodium.

L'échange électronique à l'intérieur des empilements permet de comprendre l'existence d'un maximum *positif* du coefficient de Hall dans les carbones graphitables traités au voisinage de 2000°C. Dans ces carbones, le taux de couches F_2 est maximal, ainsi que le taux d'insertion de brome. Or ces couches - éléments donneurs - sont associées principalement à des couches F_1 et F'_3 - éléments accepteurs. La bande de valence des couches F_2 comporte ainsi un déficit d'électrons et intervient dans la conduction par les porteurs positifs. Comme les couches F_2 présentent moins de distorsions que F_1 et F'_3 , leur contribution à la conduction globale est prépondérante, ce qui produit une inversion des mobilités en faveur des porteurs positifs.

L'ensemble de nos résultats se présente comme un exemple des relations étroites entre structures électroniques et réactivités. Dans les carbones partiellement graphités, donc hétérogènes, l'interaction entre les éléments structuraux discrets se limite visiblement à cet échange électronique que nous venons de décrire. L'étude de l'insertion sulfurique montre que les structures électroniques (densité d'états aux différents niveaux d'énergie) des quatre formes discrètes conservent leur individualité. Il n'est donc plus possible de considérer ces carbones comme des solides homogènes et de leur attribuer une structure électronique unique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERNAL J.D., Proc. Roy. Soc. A 106 (1924) 749
- (2) MAUGUIN C., Bull. Soc. fr. Mineral. 49 (1926) 32
- (3) WARREN B.E., J. Chem. Phys. 2 (1934) 551
- (4) BISCOE J. et WARREN B.E., J. Appl. Phys. 13 (1942) 364
- (5) FRANKLIN R.E., Acta Cryst. 4 (1951) 253
- (6) MAILLARD P. et MAIRE J., Communication aux Journées Nationales d'étude du carbone, La Baule (1968).
- (7) MAIRE J. et MERING J., Proc. 3rd Conf. Carbon, Buffalo (1957) Pergamon Press, New York (1958) 337
- (8) MERING J. et MAIRE J., Les Carbones I, Masson, Paris (1965) 151
- (9) MERING J. et MAIRE J., J. Chim. Phys. 57 (1960) 803
- (10) OBERLIN M. et MERING J., Carbon 1 (1964) 471
- (11) BOURAQUI A., Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 88 (1965) 633
- (12) SCHILLER C. et MERING J., Carbon 5 (1967) 385 et 507
- (13) MAIRE J. MERING J. Chemistry and Physics of Carbon, Dekker, New York (sous pressé).
- (14) RUDORFF W. et HOFMANN U., Z. Anorg. Allg. Chem. 238 (1938) 1
- (15) Mc DONNELL F.R., PINK R.C. et UBBELOHDE A.R., J. Chem. Soc. (1951) 191
- (16) HENNIG G.R., J. Chem. Phys. 19 (1951) 922
- (17) HENNIG G.R., J. Chem. Phys. 20 (1952) 1443
- (18) BLACKMAN L.C., MATHEWS J.F. et UBBELOHDE A.R. Proc. Roy. Soc. 256 (1960) 15
- (19) BLACKMAN L.C. MATHEWS J.F. et UBBELOHDE A.R. Proc. Roy. Soc. 258 (1960) 329 et 339
- (20) HERPIN A. Les Carbones I, Masson, Paris (1965) 211
- (21) HENNIG G.R., Progress in Inorganic Chemistry I, Interscience Publ. New York (1959) 174.

- (22) Bond Energies, Ionization Potentials an Electron Affinities
St Martin Press, New York (1966)
- (23) SCHLEEDE A. et WELLMAN M., Z. Physik. Chem. (Leipzig)
B 18 (1932) 1
- (24) HEROLD A., Bull. Soc. Chim. Fr. (1955) 999
- (25) RUDORFF W., Z. Phys. Chem. B 45 (1940) 42
- (26) PLATZER N., Les Carbones II, Masson, Paris (1965) 545
- (27) EELES N.R. et TURNBULL J.A., Proc. Roy. Soc. A 283 (1965) 179
- (28) OBERLIN M. et MERING J. 18ème Réunion annuelle de la Société
de Chimie Physique, Paris (1968)
- (29) ALBERT P. et PARISOT J., Proc. 3rd Conf. Carbon Buffalo (1957)
Pergamon Press, New York (1958) 467
- (30) MARCHAND A. et DUPART E., Carbon 5 (1967) 453
- (31) KLEIN C.A., J. Appl. Phys. 33 (1962) 3338
- (32) GREMION R., TOMBREL F., MAIRE J. et MERING J.
C.R. Acad. Sc. 260 (1965) 1402
- (33) NIGHTINGALE R.E., Nuclear Graphite, Academic Press, New York
(1962) 299
- (34) OBERLIN M. RAPPENEAU J. et YVARS M., Carbon 1 (1964) 481
- (35) PACAULT A., MARCHAND A., BOTHOREL P., ZANCHETTA J., BOY F.,
CHERVILLE J. et OBERLIN M., J. Chim. Phys. 57 (1960) 893
- (36) METROT A. et HEROLD A. C.R. Acad. Sc. 264C (1967) 883
- (37) HEROLD A. C.R. Acad. Sc. 232 (1951) 1484
- (38) PLATZER N. Ann. Chim. Fr. 5 (1960) 805
- (39) ROBERT M.C., Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris (1964)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté



Vu et approuvé

Paris, le 16. Juin 19. 69

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

